

# 原子核の量子効果を考慮した 高精度な分子理論の開発

Development of Highly Accurate Molecular Theory  
Including the Nuclear Quantum Effect

2012 年 6 月

早稲田大学大学院先進理工学研究科  
化学・生命化学専攻 電子状態理論研究

西澤 宏晃



## 目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	NBO 理論と背景	5
2.1	序 . . . . .	5
2.2	断熱近似と BO 近似 . . . . .	6
2.3	NBO 理論 . . . . .	9
2.3.1	NOMO 理論 . . . . .	10
2.3.2	ECG 理論 . . . . .	15
	第 2 章の参考文献 . . . . .	18
第 3 章	NOMO 法を基礎とした核 - 電子相関を考慮する手法の開発	21
3.1	序 . . . . .	21
3.2	理論とアルゴリズム . . . . .	21
3.3	結果と考察 . . . . .	24
3.4	結論 . . . . .	26
	補遺 : NOMO/GCM 法の励起状態への拡張 . . . . .	27
	第 3 章の参考文献 . . . . .	28
第 4 章	あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発	37
4.1	序 . . . . .	37
4.2	理論 . . . . .	37
4.3	結果と考察 . . . . .	40
4.3.1	水素様原子 . . . . .	41
4.3.2	水素分子イオン . . . . .	42
4.4	結論 . . . . .	45
	補遺 : NOMO/GCM 法との関連 . . . . .	46
	第 4 章の参考文献 . . . . .	47
第 5 章	あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発 :	
	2 電子積分手法	57

5.1	序 . . . . .	57
5.2	ECG-NOMO/HF の 2 電子積分手法 . . . . .	58
5.2.1	$Nn2e$ -ERI の記法と変換 . . . . .	58
5.2.2	s 型 GTF のみの場合の解析的積分手法 . . . . .	60
5.2.3	一般的な方法 . . . . .	61
5.3	結果と考察 . . . . .	63
5.4	結論 . . . . .	66
	補遺：軌道指数の変換手順 . . . . .	66
	第 5 章の参考文献 . . . . .	69
<b>第 6 章</b>	<b>あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発：電子相関理論</b>	<b>77</b>
6.1	序 . . . . .	77
6.2	理論 . . . . .	77
6.3	結果と考察 . . . . .	78
6.4	結論 . . . . .	80
	補遺：HF 方程式を用いた ECG-NOMO/MP2 エネルギーの導出 . . . . .	81
	第 6 章の参考文献 . . . . .	83
<b>第 7 章</b>	<b>あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発：</b>	
	<b>核 - 電子相関の局所性を利用した高速化</b>	<b>89</b>
7.1	序 . . . . .	89
7.2	理論 . . . . .	90
7.2.1	核 - 電子相関の局所性を利用した ECG-NOMO 法 . . .	90
7.2.2	Schwarz 方程式 . . . . .	91
7.3	結果と考察 . . . . .	92
7.4	結論 . . . . .	94
	第 7 章の参考文献 . . . . .	95
<b>第 8 章</b>	<b>総括</b>	<b>101</b>
	<b>謝辞</b>	<b>105</b>





## 略語

AIMD	非経験的分子動力学; <i>ab initio</i> molecular dynamics
AO	原子軌道; atomic orbital
BO	ボルン・オッペンハイマー; Born-Oppenheimer
CC	結合クラスター; coupled cluster
cc-pV5Z	correlation-consistent polarized valence quintuple- $\zeta$
cc-pVTZ	correlation-consistent polarized valence triple- $\zeta$
CI	配置間相互作用; configuration interaction
COM	質量中心; center of mass
DBOC	対角ボルン・オッペンハイマー補正; diagonal Born-Oppenheimer correction
DC	分割統治法; divide and conquer
DFT	密度汎関数理論; density functional theory
EBF	電子基底関数; electronic basis function
ECG	あらわに相関したガウス関数; explicitly correlated Gaussian
ERI	電子反発積分, 2 電子積分; electron repulsion integral
FCI	完全配置間相互作用; full configuration interaction
FICI	free iterative-complement-interaction
GCM	生成座標法; generator coordinate method
GTF	ガウス型関数; Gauss type function
HF	ハートリー・フォック; Hartree-Fock
MBPT	多体摂動論; many-body perturbation theory
MC	モンテカルロ; Monte Carlo
MD	分子動力学; molecular dynamics
MO	分子軌道; molecular orbital
MP2	2 次の Møller-Plesset; second-order Møller-Plesset
NBF	原子核基底関数; nuclear basis function
NO	原子核軌道; nuclear orbital
NOMO	核・電子軌道; nuclear orbital plus molecular orbital
NBO	非ボルン・オッペンハイマー; non-Born-Oppenheimer

PES	ポテンシャルエネルギー (超) 曲面; potential energy (hyper) surface
TC	並進を含む; translation-contaminated
TF	並進を取り除く; translation-free
TRC	並進・回転を含む; translation- and rotation-contaminated
TRF	並進・回転を取り除く; translation- and rotation-free
WFT	波動関数理論; wave function theory



## 第 1 章 序論

現在の量子化学理論は、主に BO 近似に基づいて構築されてきた。BO 近似では、電子と原子核の運動が分離して取り扱われ、PES の概念が導き出される。PES は分子の安定構造や遷移状態を得るだけでなく、原子核の運動を解析する際にも重要となり、さまざまな現象の解明に応用され成功を収めてきた。近年盛んに用いられている AIMD 法は、BO 近似に基づいた量子化学計算から得られた力場を用いて MD 計算を行うものである。この方法は、あらかじめ PES を用意することなく、PES 上の運動を追跡できるという特長を持つ。AIMD 法では原子核の運動に Newton 方程式などの古典的な運動方程式を用いているため、熱的揺らぎの記述は可能であるものの、量子揺らぎの記述には適さない。波束法を用いれば、原子核の運動を量子的に取り扱えるが、あらかじめ PES を作成する必要がある。しかし、全領域において PES を作成するのは数自由度の系が限度で、一般的な分子への適用は現実的でない。

BO 近似に基づかず量子効果を取り込む、NBO 理論も検討されてきた。本研究者の所属する研究室でも、原子核および電子の波動関数を同時に決定する、NOMO 法を提案してきた。NOMO 法は、これまでに同位体効果、プロトン・トンネリングなど原子核の量子効果が重要となる系に適用され、成功を収めてきた。しかし、水素分子の ZPE が実験値に対して  $10,000\text{ cm}^{-1}$  以上の誤差を与えるなど、精度について問題があった。この原因として、原子核の並進・回転運動の混入、多体効果を考慮していないことが挙げられ、これまでこれらの問題に対してそれぞれ異なるアプローチからの解決を試みてきた。まず並進・回転運動の除去について述べる。分子の運動は並進・回転・振動の 3 種類に分けられるが、このうち基底状態では並進・回転はゼロであり、振動のみがエネルギーに寄与する。しかし、NOMO 法では並進・回転の励起状態が混入し、精度低下の原因となっていた。そこで並進と回転をハミルトニアンから除去する理論が検討された。次に、多体効果の考慮について述べる。NBO 理論では、BO 理論において見られる電子 - 電子相関に加えて、核 - 電子、核 - 核相関も現れ、適切に取り込まれる必要がある。この問題に対しては、従来の電子 - 電子相関に対する電子相関理論を、電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核の多体効果を考慮する理論へと拡張することで、計算精度の向上が図られた。これら 2 つのアプローチによりエネルギーは高精度化した一方で、並進・回転運動

の除去により原子核波動関数が非物理的に収縮するという新たな問題が生じた。上記の背景の下、本研究ではエネルギーのみならず波動関数の高精度化を目指して、NOMO 法の改良を行った。具体的には複数の構造間相互作用を考慮した GCM との組み合わせと、核 - 電子相関をあらわに考慮できる ECG 法との組み合わせの 2 通りである。

本論文は 8 章から構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 2 章では BO 近似について概説する。さらに、これまでの NBO 理論の発展と、NOMO 法と ECG 法の概要を説明する。NOMO 法では原子核の 1 粒子軌道である NO の概念を新たに導入することにより、MO 法と同様の平均場の取り扱いを可能とした。さらに CI 法や MBPT などにより、電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核相関を取り込むことができる。上述した並進・回転の混入の問題についても述べる。一方、ECG 法は NOMO 法のような 1 粒子軌道に基づく NBO 理論とは異なるアプローチである。ECG 法ではすべての粒子間の距離を含んだ ECG 基底を用いることで、あらゆる相関をあらわに考慮することが可能である。しかし、同一粒子のすべての交換を考えるため、計算コストが粒子数の階乗で増加し、現実的に適用できる範囲は限られる。

第 3 章では従来の NOMO 法に基づいて核 - 電子相関を取り込む、新たな手法の開発に関して述べる。相関効果を考慮する方法として、GCM に注目した。GCM は、複数の構造間の相互作用を用いて多体効果を考慮する。本章では並進・回転運動を除去した NOMO 法に GCM を組み合わせることで、核 - 電子相関を考慮した。この手法によって変分空間が広がり、基底状態の全エネルギーの改善に成功した。さらに、振動励起状態の波動関数を正しく記述することに成功し、振動数も実験値と非常によい一致を示した。

第 4 章以降では、本研究が新たに開発した、ECG-NOMO 法について述べる。ECG-NOMO 法は、NOMO 法に ECG 法を組み合わせることで、核 - 電子相関をあらわに考慮する手法である。

第 4 章では、ECG-NOMO 法に対する HF 方程式を導出した。具体的には第 2 章で概説した ECG 法に着目し、EBF に原子核 - 電子間の座標を含めた ECG 基底を採用した。ECG-NOMO 法は NOMO 法の 1 粒子近似による比較的低い計算コストと、ECG 法の核 - 電子相関の速い収束性という両者の利点をあわせ持つ。従来の NOMO 法では、並進・回転運動を除去し、さらに多体効果を考慮することで

エネルギーの精度向上が行われてきた。それに対して、本手法はそのような複雑な処置を施すことなく、1 電子系に対して、厳密解と遜色ない結果を与えた。

第 5 章では ECG-NOMO 法の多電子系への応用に必要な ERI 計算法の開発について述べる。単原子分子の場合には、ECG-NOMO 法の ERI は従来と同様に求めることが可能である。しかし、一般的な系では、最大で 2 電子 4 原子核積分となる、ECG-NOMO 法に特有な電子と原子核の座標が含まれた ERI が現れる。これまで、種々の効率的な ERI 計算手法が提案されてきたが、これらはいずれもデカルト座標を基準としているため、原子核と電子の内部座標を含む ECG-NOMO 法には適用できない。本章では解析積分と数値積分の混成によって、従来の効率的な ERI 計算手法を利用して ECG-NOMO 法特有の積分を行う手法を提案する。本手法により、一般的な分子に対して ECG-NOMO 法を適用することが可能となった。

第 6 章では ECG-NOMO/HF 法に基づく電子相関理論に関して述べる。ECG-NOMO 法の開発により核 - 電子相関の考慮に成功した。本章では、電子 - 電子相関を取り扱うために、量子的な原子核の運動の下で記述される電子雲に対する電子相関理論の開発を行う。原子核波動関数で平均化された電子軌道を新たに定義することで、通常の電子相関理論と同様に電子 - 電子相関を求めることが可能であると考えられる。この取り扱いは高精度な NBO 理論を開発する上で重要であり、厳密解に非常に近い結果が得られた。

第 7 章では、ECG-NOMO 法の一般的な分子への適用を目指した。ここでは、核 - 電子相関の局所的な取り扱いについて述べる。第 5 章で述べたように ECG-NOMO 法では特殊な積分が現れる。この積分は電子と原子核の座標を含むために、積分計算手法自体を高速化しても計算量が膨大となる。したがって一般的な分子への適用には、物理的な条件の下、精度を保ったまま計算コストを下げることが重要となる。物理的な条件を決定するために、従来の NOMO 法では核 - 電子クーロン相互作用を考慮できないという事実に着目し、その解析を行った。その結果、核 - 電子相関は内殻において重要となるという事実が示唆された。この事実に基づき、価電子軌道には平均場として従来の NOMO 法、内殻軌道には ECG-NOMO 法の取り扱いをしたところ、重原子において精度を大きく損なうことなく計算コストの削減に成功した。

第 8 章では、本研究で導かれた結論と、それに基づく今後の展望を述べる。これまでの理論開発により、ECG-NOMO 法は高精度な NBO 理論として、一般的

な系へと適用が可能となった。この手法により，軽元素系に対する新たな分野への発展が望まれる。たとえば，水素・重水素間の同位体効果を理論的に取り扱うことで，触媒，燃料電池などにおける水素の素過程反応を解析できる。また，動力学的な手法への拡張を行うことで，非断熱遷移，DNA 損傷の一因となるプロトン移動，原子核の振動による電子 - フォノンカップリングなど，NBO 効果が重要となる系への適用が可能となる。

## 第 2 章 NBO 理論と背景

### 2.1 序

電子と原子核の運動を分離する BO 近似 [1] は、現在の大部分の量子化学理論で用いられている近似法である。この近似の下では、ある特定の原子核配置に対する電子波動関数は、電子ハミルトニアンに対する時間に依存しない Schrödinger 方程式を解くことで求めることができる。BO 近似に基づいた取り扱いは化学、物理学、生物学に関連したさまざまな現象で成功を収めており、近年ではその対象が小さな分子に限らず、大規模分子にも拡がりつつある。また、BO 近似により PES の概念が生じた。分子の平衡構造や遷移状態は、PES 上の停留点に対応する。さらに調和近似の下で PES の原子核座標に対する 2 階微分から、基準座標と基準振動数を求めることが可能である。その他、円錐交差、非断熱遷移などの分子特性も決定することもできる。

電子と原子核の運動の分離という取り扱いは、2 つの異なる科学分野の変遷をもたらした。つまり、MD 法や MC 法などの分子シミュレーションと、WFT や DFT などの電子状態理論である。もちろん、この 2 分野の相互研究はさまざまなレベルで行われてきた。分子シミュレーションにおけるポテンシャルエネルギー関数は、WFT, DFT 計算で求められた。MD ステップごとに WFT, DFT 計算を行う AIMD シミュレーションは、原子核の運動に関する自由度の制限をなくし、任意の反応機構を取り扱うことが可能となった。AIMD 法は通常、原子核を点電荷として取り扱う。したがって、原子核の量子効果を取り扱うには、経路積分法などの半量子的な取り扱いが必要となる。一方、波束法は直接原子核の量子効果を取り扱うことができる。しかしながら、事前にすべての自由度に対して PES を用意しておく必要があるため、波束シミュレーションは自由度に大きな制限を受ける。その結果、多くの自由度を持つ原子核波動関数を決定する理論的な取り扱いが残された課題となる。

本章ではまず断熱近似と BO 近似について概説する。次にこれまで報告されている、原子核の量子効果を考慮する手法について概説する。

## 2.2 断熱近似と BO 近似

時間依存あるいは時間非依存の Schrödinger 方程式は、それぞれ

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t), \quad (2.1a)$$

あるいは

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (2.1b)$$

と表される。ここで  $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}\}$ ,  $\mathbf{X} = \{\mathbf{R}, \boldsymbol{\Omega}\}$  はそれぞれ電子と原子核の座標を示している。 $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots\}$ ,  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots\}$  は空間座標,  $\boldsymbol{\omega} = \{\omega_1, \omega_2, \dots\}$ ,  $\boldsymbol{\Omega} = \{\Omega_1, \Omega_2, \dots\}$  はスピン座標である。

ハミルトニアンは以下のように表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= -\sum_P^{N^n} \frac{1}{2M_P} \nabla^2(\mathbf{R}_P) - \sum_p^{N^e} \frac{1}{2} \nabla^2(\mathbf{r}_p) \\ &\quad + \sum_{P<Q}^{N^n} \frac{Z_P Z_Q}{R_{PQ}} - \sum_P^{N^n} \sum_p^{N^e} \frac{Z_P}{r_{Pp}} + \sum_{p<q}^{N^e} \frac{1}{r_{pq}} \\ &\equiv \sum_P^{N^n} \hat{t}_P^n + \sum_p^{N^e} \hat{t}_p^e + \sum_{P<Q}^{N^n} \hat{v}_{PQ}^{nn} + \sum_P^{N^n} \sum_p^{N^e} \hat{v}_{Pp}^{ne} + \sum_{p<q}^{N^e} \hat{v}_{pq}^{ee} \\ &\equiv \hat{T}^n(\mathbf{R}) + \hat{T}^e(\mathbf{r}) + \hat{V}^{nn}(\mathbf{R}) + \hat{V}^{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}^{ee}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

ここで,  $\hat{T}^n, \hat{T}^e$  は原子核と電子の運動エネルギー演算子,  $\hat{V}^{nn}, \hat{V}^{ne}, \hat{V}^{ee}$  はそれぞれ核 - 核, 核 - 電子, 電子 - 電子のクーロン演算子である。 $N^e, N^n$  はそれぞれ電子と原子核の数を示し, 添え字の  $\{p, q\}, \{P, Q\}$  はそれぞれ任意の電子と原子核を表す。

BO 近似下における取り扱いでは電子ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}^e(\mathbf{r}) + \hat{V}^{nn}(\mathbf{R}) + \hat{V}^{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}^{ee}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

と表される。 $\hat{V}^{nn}(\mathbf{R})$  と  $\hat{V}^{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  には原子核の座標が含まれており, 電子ハミルトニアンはこれらを通して原子核の位置座標のみに依存する。原子核の質量は電子

の質量に比べ非常に大きいため，原子核の運動は電子の運動に比べ非常に遅いと仮定できる。したがって，原子核の座標を固定した時間非依存の Schrödinger 方程式

$$\mathcal{H}^e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) = E_m^e(\mathbf{R})\Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \quad (2.4)$$

を用いることで電子の波動関数を決定することができる。式 (2.4) に現れる添え字  $m$  は電子の準位を表す。

式 (2.1) に現れる  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t)$  または  $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X})$  は  $\mathcal{H}^e$  の固有関数であるから，

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) = \sum_m \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X})\Phi_m^n(\mathbf{X}, t), \quad (2.5a)$$

あるいは

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_m \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X})\Phi_m^n(\mathbf{X}) \quad (2.5b)$$

のように展開できる。展開に用いた  $\Phi_m^n(\mathbf{X}, t)$  あるいは  $\Phi_m^n(\mathbf{X})$  は原子核の波動関数である。

式 (2.5) を式 (2.1) に代入することで，次に示すような原子核波動関数に対する結合微分方程式が得られる。

$$[\hat{T}^n(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R})]\Phi_m^n(\mathbf{X}, t) + \sum_n C_{mn}\Phi_n^n(\mathbf{X}, t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Phi_m^n(\mathbf{X}, t), \quad (2.6a)$$

あるいは

$$[\hat{T}^n(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R})]\Phi_m^n(\mathbf{X}) + \sum_n C_{mn}\Phi_n^n(\mathbf{X}) = E_m^n\Phi_m^n(\mathbf{X}). \quad (2.6b)$$

ここで， $C_{mn}$  は結合項で

$$C_{mn} = \langle \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \hat{T}^n(\mathbf{R}) | \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle - 2 \sum_P \langle \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \hat{\tau}_P^n | \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle \cdot \hat{\tau}_P^n \quad (2.7)$$

と定義される。ここで，

$$\hat{\tau}_P^n = \sqrt{\frac{1}{2M_P}} \nabla(\mathbf{R}_P) \quad (2.8)$$

であり， $\hat{t}_P^n$  とは以下の関係式が成り立つ。

$$\hat{\tau}_P^n \cdot \hat{\tau}_P^n = -\hat{t}_P^n. \quad (2.9)$$

式 (2.6) は近似を用いずに得られていることに注意されたい。

ここで結合項  $C_{mn}$  を無視する。つまり

$$C_{mn} = 0 \quad (2.10)$$

とすると, 式 (2.6) は

$$[\hat{T}^n(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R})]\Phi_m^n(\mathbf{X}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_m^n(\mathbf{X}, t), \quad (2.11a)$$

あるいは

$$[\hat{T}^n(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R})]\Phi_m^n(\mathbf{X}) = E_m^n \Phi_m^n(\mathbf{X}) \quad (2.11b)$$

となる。このとき, 全波動関数は

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}, t) = \sum_m \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \Phi_m^n(\mathbf{X}, t), \quad (2.12a)$$

あるいは

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_m \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \Phi_m^n(\mathbf{X}) \quad (2.12b)$$

となる。式 (2.10) の近似を BO 近似と呼び, このとき原子核の運動は 1 つの電子状態により決定される。

$C_{mn}$  のうち対角項のみを考慮した場合, つまり

$$C_{mn} = 0 \quad (m \neq n), \quad (2.13a)$$

$$\begin{aligned} C_{mm} &= \langle \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) | \hat{T}^n(\mathbf{R}) | \Phi_m^e(\mathbf{x}; \mathbf{X}) \rangle \\ &\equiv U_m^n(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.13b)$$

としたとき, 次の式が得られる。

$$[\hat{T}^n(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R}) + U_m^n(\mathbf{R})]\Phi_m^n(\mathbf{X}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_m^n(\mathbf{X}, t), \quad (2.14a)$$

あるいは

$$[\hat{T}^n(\mathbf{R}) + E_m^e(\mathbf{R}) + U_m^n(\mathbf{R})]\Phi_m^n(\mathbf{X}) = E_m^n \Phi_m^n(\mathbf{X}). \quad (2.14b)$$



式 (2.13) の取り扱いを BO 近似と区別して断熱近似と呼ぶ。全波動関数は式 (2.12) と同様にして与えられる。 $U_m^n(\mathbf{R})$  で与えられるエネルギー成分は DBOC 項と呼ばれる。すなわち、DBOC 項は断熱近似の下での電子と原子核のカップリングを表す。

BO 近似は式 (2.4)、式 (2.11) に示すような、電子と原子核の運動が独立した方程式を導く。WFT や DFT などの電子状態理論では式 (2.4) を用いる。さらに運動を分離しているために、原子核の運動を古典的に取り扱うことが可能となる。たとえば式 (2.11a) の原子核の Schrödinger 方程式を解く代わりに、Newton の運動方程式

$$-\frac{\partial E_m^n(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_P} = M_P \frac{\partial^2 \mathbf{R}_P}{\partial t^2} \quad (2.15)$$

を解くことで、原子核の運動を観測できる。これが MD シミュレーションで原子核は古典的な点電荷として表現される。

## 2.3 NBO 理論

1960 年代後半から BO 近似に基づかずに、原子核の波動関数を決定するいくつかの試みがなされてきた [2–14]。初期の NBO 理論は原子核の波動関数を表現するために特殊な表式を用いていたため、一般的な系への適用は困難であった。たとえば、1969 年に Thomas はプロトン波動関数を求めるために BO 近似に基づかない分子理論の提案を行った。プロトン波動関数の中心を重原子、つまり、アンモニア・メタン・水・フッ化水素分子では N, C, O, F 原子上におき、スレーター型関数を基底関数として用いた [2–5]。また、Monkhorst [9] によって 1987 年に CC 形式でこの問題に対しての導出が行われたが、それ以降の発展は見られなかった。

近年、1 電子波動関数である MO と同様の、NO という発想に基づいた NBO 理論が広く開発されている [15–32]。原子核、電子波動関数を構成する NO と MO は平均場近似、すなわち HF 近似の下で、比較的低い計算コストで同時に決定することができる。しかし、このアプローチは新たな問題を生じた。すなわち高精度な記述を行うためには、電子 - 電子相関だけでなく、核 - 電子、核 - 核相関を取り込まなければいけないということである。相関理論をこの問題に適用した数値検証により、核 - 電子相関の厳密解への収束が遅いという事実が得られた [18]。その結果として、高精度で信頼性のある原子核波動関数を得るのは非常に難しくなる。

NBO 理論の異なるアプローチとして ECG 理論が挙げられる。Adamowicz らは ECG 法を NBO 理論へと適用した [10–13]。この理論により厳密な電子と原子核の波動関数を求めることに成功した。この結果を基に、非断熱効果を見積もることが可能である。波動関数には回転運動が含まれているために、分子構造はもはや直観的には理解できない。その代わり、波動関数に対する座標演算子の期待値として構造パラメータを求めることができる。しかしこれは ECG のアプローチにとって、欠点とはならない。実用的な問題は計算コストである。ECG 基底関数は粒子の交換に対して対称性を満たさなければならないため、基底関数の数は粒子数の階乗で増加する。実際、ECG の適用範囲は非常に限られており、これまでに報告された ECG の研究で最大のものは、6 粒子の LiH 分子である [12]。ECG 法のほかの問題点として、基底関数の指数に対する最適化手続きが挙げられる。ECG 法は基底関数の線形結合で波動関数を表しており、その係数は変分法により決定される。したがって ECG 法で得られる結果の精度は、基底関数の数とその最適化レベルに依存する。

最近、Nakatsuji らによって FICI 法が開発された [33–36]。この手法は補間関数と呼ばれる基底関数にハミルトニアンを作用することで、自動的にあらわに 관련된基底関数を生成するものである。彼らは  $\text{H}_2^+$  とその同位体に対して NBO 計算を行った [36]。自動的かつ効率的に基底関数を生成することで、FICI 計算では高精度、あるいは厳密解に非常に速く収束する。しかし内部座標が増えるに伴い、初期の基底関数の数も増加するために、系の拡張性に制限がある。Nakatsuji らは補間関数を積分することなく Schrödinger 方程式を解く、新たな手法を開発している。この理論により、今後、粒子数のより大きい系への適用が可能になると考えられる。

以下では本論文の基礎となっている Nakai らによって提案された NOMO 法と、NOMO 法とは異なる取り扱いの ECG 法について概説する。また、NOMO 法における高精度化手法として TF-NOMO 法、TRF-NOMO 法についても述べる。以下では、初めに提案された NOMO 法を TRC-NOMO 法と呼ぶ。

### 2.3.1 NOMO 理論

TRC-NOMO 法におけるハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_{\text{TRC}} = \hat{T}^{\text{n}}(\mathbf{R}) + \hat{T}^{\text{e}}(\mathbf{r}) + \hat{V}^{\text{nn}}(\mathbf{R}) + \hat{V}^{\text{ne}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}^{\text{ee}}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

である。独立粒子近似を導入することにより，TRC-NOMO/HF 法の導出を行う。NOMO 法の全波動関数は原子核と電子の波動関数の積で表される。

$$\Phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \Phi_0^e(\mathbf{x}) \cdot \Phi_0^n(\mathbf{X}). \quad (2.17)$$

また，原子核と電子の波動関数を以下のように定義する。

$$\Phi_0^e(\mathbf{x}) = \|\phi_i^e(\mathbf{x}_1)\phi_j^e(\mathbf{x}_2) \cdots \phi_k^e(\mathbf{x}_{N^e})\|, \quad (2.18)$$

$$\Phi_0^n(\mathbf{X}) = \|\phi_I^n(\mathbf{X}_1)\phi_J^n(\mathbf{X}_2) \cdots \phi_K^n(\mathbf{X}_{N^n})\|. \quad (2.19)$$

ここで， $\phi_i^e$  と  $\phi_I^n$  は電子と原子核のスピン軌道である。 $N^e$  電子波動関数  $\Phi_0^e$  はスピン軌道の反対称積で表す。 $N^n$  原子核波動関数  $\Phi_0^n$  はフェルミ粒子であればスピン軌道の反対称積，ボーズ粒子であれば対称積で表される。式 (2.18) に現れる  $\Phi_0^e$  は完全に原子核座標に独立であるが，BO 近似を用いた式 (2.5b) の  $\Phi_m^e$  は電子の座標だけでなく，原子核の座標も含んでいることに注意されたい。

数値検証により，原子核の交換効果は非常に小さいことが確認されており，その傾向は重原子ではさらに顕著になる [17]。したがって原子核は独立な粒子とみなすことが可能で，原子核の波動関数は以下に示すようにスピン関数のハートリー積で近似的に表すことができる。

$$\Phi_0^n(\mathbf{X}) \approx \phi_I^n(\mathbf{X}_1)\phi_J^n(\mathbf{X}_2) \cdots \phi_K^n(\mathbf{X}_{N^n}). \quad (2.20)$$

$\{I, J, K, \dots\}$  は任意の原子核を表し，異種の原子核も取りうる。以降，NOMO 法では原子核の波動関数に原子核スピン軌道のハートリー積を用いる。

ラグランジュの未定乗数法を

$$\langle \phi_I^n | \phi_J^n \rangle = \delta_{IJ}^n, \quad (2.21)$$

$$\langle \phi_i^e | \phi_j^e \rangle = \delta_{ij}^e \quad (2.22)$$

の規格直交条件の下で原子核と電子のスピン軌道に対して用いることで，以下のラグランジュ関数を得る。

$$\mathcal{L} = \langle \Phi_0 | \mathcal{H}_{\text{TRC}} | \Phi_0 \rangle - \sum_{I,J}^{\text{nuc}} (\langle \phi_I^n | \phi_J^n \rangle - \delta_{IJ}^n) - \sum_{i,j}^{\text{elec}} (\langle \phi_i^e | \phi_j^e \rangle - \delta_{ij}^e). \quad (2.23)$$

式 (2.23) から変分法により原子核と電子の微積分方程式

$$\hat{f}^n \phi_I^n = \varepsilon_I^n \phi_I^n, \quad (2.24)$$

$$\hat{f}^e \phi_i^e = \varepsilon_i^e \phi_i^e \quad (2.25)$$

を得る。ここで

$$\hat{f}^n = \hat{t}^n + \sum_J^{\text{nuc}} \hat{J}_J^n + \sum_j^{\text{elec}} \hat{J}_j^n, \quad (2.26)$$

$$\hat{f}^e = \hat{t}^e + \sum_j^{\text{elec}} (\hat{J}_j^e - \hat{K}_j^e) + \sum_J^{\text{nuc}} \hat{J}_J^e \quad (2.27)$$

であり,  $\hat{J}_J^n, \hat{J}_j^e, \{\hat{J}_J^e, \hat{J}_j^n\}$  はそれぞれ核 - 核, 電子 - 電子, 核 - 電子のクーロン演算子,  $\hat{K}_j^e$  は電子の交換演算子である。式 (2.24), (2.25) の取り扱いは平均場近似であるため, この手法を NOMO/HF 法と呼ぶ。これらの表式はちょうど非制限 HF 法の  $\alpha$ -,  $\beta$ -スピンのそれと類似している。

ここで電子と原子核の空間部分, すなわち MO と NO をそれぞれ  $\varphi_i^e, \varphi_I^n$  で書き表す。NOMO 法では NO と MO は, MO 法と同様に NBF  $\chi_\mu^n$  と EBF  $\chi_\mu^e$  の線形結合で与えられる。数値検証と理論的考察から, NO の展開に用いられる GTF は MO と同じ軌道中心  $\mathbf{R}_P^0$  とする [17]。つまり, NO と MO は以下のように表される。

$$\varphi_I^n(\mathbf{R}_P) = \sum_{\mu \in P} C_{\mu I}^n \chi_\mu^n(\mathbf{R}_P; \mathbf{R}_P^0), \quad (2.28)$$

$$\varphi_i^e(\mathbf{r}_p) = \sum_P \sum_{\mu \in P} C_{\mu i}^e \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0). \quad (2.29)$$

ここで

$$\begin{aligned} \chi_\mu^n(\mathbf{R}_P; \mathbf{R}_P^0) &= \sum_s d_{s\mu}^n N_{s\mu}^n (X_P - X_P^0)^{l_s^n} (Y_P - Y_P^0)^{m_s^n} (Z_P - Z_P^0)^{n_s^n} \\ &\quad \times \exp[-\alpha_s^n (\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_P^0)^2], \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned} \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0) &= \sum_s d_{s\mu}^e N_{s\mu}^e (x_p - X_P^0)^{l_s^e} (y_p - Y_P^0)^{m_s^e} (z_p - Z_P^0)^{n_s^e} \\ &\quad \times \exp[-\alpha_s^e (\mathbf{r}_p - \mathbf{R}_P^0)^2] \end{aligned} \quad (2.31)$$

である。式 (2.30) , (2.31) に現れる  $\{d_{s\mu}^n, d_{s\mu}^e\}$  ,  $\{N_{s\mu}^n, N_{s\mu}^e\}$  ,  $\{l_s^n, m_s^n, n_s^n, l_s^e, m_s^e, n_s^e\}$  ,  $\{\alpha_s^n, \alpha_s^e\}$  はそれぞれ原子核と電子の展開係数 , 規格化定数 , 角運動量子数 , GTF の軌道指数を表している。 $\alpha_s^n \rightarrow \infty$  の極限では , NBF , つまり NO は  $\delta$  関数となる。

$$\phi_I^n(\mathbf{R}_P) = \delta(\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_P^0). \quad (2.32)$$

この極限において , MO は

$$\varphi_i^e(\mathbf{r}_P) = \sum_P \sum_{\mu \in P} C_{\mu I}^e \chi_\mu^e(\mathbf{r}_P; \mathbf{R}_P) \quad (2.33)$$

となり , NOMO 法の古典極限は BO 近似に基づいた通常の MO 法と等しいことを示している。

式 (2.28) , (2.29) を式 (2.24) , (2.25) に代入することで , Roothaan-Hall 型の代数方程式が導出される。

$$\mathbf{F}^n \mathbf{C}^n = \mathbf{S}^n \mathbf{C}^n \mathbf{E}^n, \quad (2.34)$$

$$\mathbf{F}^e \mathbf{C}^e = \mathbf{S}^e \mathbf{C}^e \mathbf{E}^e. \quad (2.35)$$

ここで ,  $\{\mathbf{F}^n, \mathbf{F}^e\}$  ,  $\{\mathbf{C}^n, \mathbf{C}^e\}$  ,  $\{\mathbf{S}^n, \mathbf{S}^e\}$  ,  $\{\mathbf{E}^n, \mathbf{E}^e\}$  はそれぞれ原子核と電子の Fock , 係数 , 重なり , 軌道エネルギーの行列を表す。Fock 行列の成分は

$$F_{\mu\nu}^n = \langle \chi_\mu^n | \hat{f}^n | \chi_\nu^n \rangle, \quad (2.36)$$

$$F_{\mu\nu}^e = \langle \chi_\mu^e | \hat{f}^e | \chi_\nu^e \rangle \quad (2.37)$$

のようにして求められる。簡単のため , スピン座標による積分は省略している。EBF と同様に , NBF として GTF が採用されているため , 式 (2.36) , (2.37) に必要な積分などは , 通常の方法で行うことができる。

通常の MO 法では , HF で得られる解と厳密解との差は電子相関効果 , すなわち電子 - 電子相関によるものである。それに対して , NOMO 法の場合は電子 - 電子 , 核 - 電子 , 核 - 核相関効果が厳密解との差の原因となる。

NOMO 法における相関波動関数と相関エネルギーは , CI 法 , CC 法 , MBPT などの通常の方法で求めることができる。たとえば , FCI 波動関数は

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = (C_0 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \cdots) \Phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (2.38)$$

のように表される。ここで  $C_0$  は HF 配置の CI 展開係数で、 $\{\hat{C}_1, \hat{C}_2, \dots\}$  は 1 次、2 次、それ以上の励起演算子である。それぞれ以下のように与えられる。

$$\hat{C}_1 = \sum_{I,A}^{\text{nuc}} C_I^A a_A^\dagger a_I + \sum_{i,a}^{\text{elec}} C_i^a a_a^\dagger a_i, \quad (2.39)$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{I,J,A,B}^{\text{nuc}} C_{IJ}^{AB} a_B^\dagger a_J a_A^\dagger a_I + \sum_{I,A}^{\text{nuc}} \sum_{i,a}^{\text{elec}} C_{Ii}^{Aa} a_a^\dagger a_i a_A^\dagger a_I + \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b}^{\text{elec}} C_{ij}^{ab} a_b^\dagger a_j a_a^\dagger a_i. \quad (2.40)$$

ここで  $\{a_a^\dagger, a_b^\dagger\}$  と  $\{a_i, a_j\}$  は電子の生成・消滅演算子である。同様に  $\{a_A^\dagger, a_B^\dagger\}$  と  $\{a_I, a_J\}$  は原子核の生成・消滅演算子である。

理論的には、NOMO/FCI 法は NBO の取り扱いにおいて、厳密解を再現することができる。しかしながら、数値検証では電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核は全く異なる振る舞いを見せた。NOMO 法で得られる電子 - 電子相関は、MO 法の電子 - 電子相関と同程度に求めることができた。核 - 核相関は核 - 電子、電子 - 電子相関に比べ非常に小さく、核 - 核の交換エネルギーと同様に重い原子核になるにつれ減少していく。それに対して核 - 電子相関は重い原子核になるにつれ増加した。これらの異なる振る舞いは、電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核相関の異なる物理的性質を示唆している。すなわち、これらの相関は異なる取り扱いをする必要がある。

NBF として GTF を用いていることも、NOMO 法で得られる結果が低精度となる原因として挙げられる。NOMO 法では原子核の波動関数は並進・回転運動を含む。GTF では平面波である並進と球面調和関数である回転運動の記述が充分にできず、全エネルギーを精度よく求めることが困難である。この問題を解決するために、NOMO 法のハミルトニアンから並進・回転運動の寄与を取り除く方法が開発された。

簡単のために、並進・回転運動による電子の寄与を無視し、主要成分である原子核の運動のみを取り除く。並進運動のハミルトニアン、すなわち質量中心の運動エネルギー項は

$$\hat{T}_T^{\text{n}} = -\frac{1}{2M} \sum_P \nabla(\mathbf{R}_P)^2 - \frac{1}{M} \sum_P \nabla(\mathbf{R}_P) \cdot \nabla(\mathbf{R}_P) \quad (2.41)$$

で与えられる。ここで、 $M$  は全原子核の質量の総和である。第 1 項と第 2 項はそれぞれ 1 粒子、2 粒子演算子に対応する。TRC ハミルトニアン  $\mathcal{H}_{\text{TRC}}$  から、並進

のハミルトニアン  $\hat{T}_T^n$  を引くことで TF ハミルトニアンが得られる。

$$\mathcal{H}_{\text{TF}} = \mathcal{H}_{\text{TRC}} - \hat{T}_T^n. \quad (2.42)$$

次に，回転運動のハミルトニアンは次の式で与えられる。

$$\hat{T}_R^n = \sum_{\alpha}^{X,Y,Z} \frac{1}{2\hat{I}_{\alpha}} \left( \sum_P \hat{L}_{\alpha,P}^2 + 2 \sum_{P<Q} \hat{L}_{\alpha,P} \hat{L}_{\alpha,Q} \right). \quad (2.43)$$

ここで， $\hat{L}_{\alpha,P}$  は全角運動量演算子の  $P$  番目の原子核に対する  $\alpha$  成分であり， $\hat{I}_{\alpha}$  は慣性モーメントである。第 1 項，第 2 項はそれぞれ 1 粒子，2 粒子演算子に対応する。式 (2.42) に示すように，並進運動の寄与はハミルトニアンから完全に取り除くことができる。それに対して，回転運動は振動運動とカップリングするため，先験的に分離することができない。そこで，式 (2.43) を  $\Delta R_P$  を用いて，以下のようにテイラー展開する。

$$\hat{T}_R^n = \hat{T}_{R_0}^n + \hat{T}_{R_1}^n + O(\Delta R^2). \quad (2.44)$$

ここで， $\hat{T}_{R_0}^n$  と  $\hat{T}_{R_1}^n$  は 0 次，1 次の項である。数値検証により，0 次の近似で十分な精度が得られることが示されている [23]。したがって，TRF ハミルトニアンは以下のように定義される。

$$\mathcal{H}_{\text{TRF}} = \mathcal{H}_{\text{TF}} - \hat{T}_R^n \simeq \mathcal{H}_{\text{TF}} - \hat{T}_{R_0}^n. \quad (2.45)$$

TF-, TRF-NOMO に対する Roothaan-Hall 型の代数方程式は式 (2.23) で， $\mathcal{H}_{\text{TRC}}$  を  $\mathcal{H}_{\text{TF}}$ ， $\mathcal{H}_{\text{TRF}}$  に置き換えることで得られる。さらに CI, CC, MBPT のような相関理論も TF-, TRF-NOMO/HF 法を基として行うことができる。TF-, TRF-NOMO 法のいずれの場合も，全波動関数には並進・回転運動が含まれることに注意されたい。

### 2.3.2 ECG 理論

この節では BO 近似に基づいて  $N^e$  電子  $N^n$  原子核系を ECG 法で取り扱う方法を述べる。ECG 全波動関数は  $N = N^e + N^n$  として， $N$  粒子 GTF の線形結合で表される。

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \sum_{\kappa=1}^K C_{\kappa} \hat{P} \Phi_{\kappa}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (2.46)$$

ここで  $\hat{P}$  は粒子の座標の対称射影関数である。展開係数  $\{C_\kappa\}$  は CI 法と同様に、変分原理で求めることができる。 $N$  粒子 GTF は

$$\Phi_\kappa(x, \mathbf{X}) = \exp \left( - \begin{bmatrix} \mathbf{r}^\dagger & \mathbf{R}^\dagger \end{bmatrix} \bar{\mathbf{A}}_\kappa \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix} \right) \theta(\omega) \Theta(\Omega) \quad (2.47)$$

のように表される。ここで  $\theta(\omega)$ ,  $\Theta(\Omega)$  は電子と原子核のスピン波動関数である。 $\bar{\mathbf{A}}_\kappa$  は  $3 \times 3$  の単位行列との Kronecker 積により以下のように表される。

$$\bar{\mathbf{A}}_\kappa = \mathbf{A}_\kappa \otimes \mathbf{I}_3. \quad (2.48)$$

ここで、 $\mathbf{A}_\kappa$  は正で対称な  $N \times N$  の行列である。

式 (2.47) の指数の 2 次形式表現は以下のように表される。

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \mathbf{r}^\dagger & \mathbf{R}^\dagger \end{bmatrix} \bar{\mathbf{A}}_\kappa \begin{bmatrix} \mathbf{r} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix} &= \sum_{p,q} \mathbf{r}_p A_{pq} \mathbf{r}_q + \sum_{P,Q} \mathbf{R}_P A_{PQ} \mathbf{R}_Q + \sum_p \sum_P 2\mathbf{r}_p A_{pP} \mathbf{R}_P \\ &= \sum_p \alpha_p \mathbf{r}_p^2 + \sum_P \alpha_P \mathbf{R}_P^2 \\ &\quad + \sum_{p,q} \alpha_{pq} (\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q)^2 + \sum_{P,Q} \alpha_{PQ} (\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q)^2 \\ &\quad + \sum_{p,P} \alpha_{pP} (\mathbf{r}_p - \mathbf{R}_P)^2. \end{aligned} \quad (2.49)$$

簡単のため、 $\kappa$  は省略した。 $\{p, q\}$  は 1 から  $N^e$  を、 $\{P, Q\}$  は  $N^e + 1$  から  $N (= N^e + N^n)$  を表す。 $\mathbf{A}$  と  $\alpha = \{\alpha_p, \alpha_P, \alpha_{pq}, \alpha_{PQ}, \alpha_{pP}\}$  は

$$\alpha_p = \sum_{\lambda=1}^N A_{p\lambda}, \quad (2.50a)$$

$$\alpha_P = \sum_{\lambda=1}^N A_{P\lambda}, \quad (2.50b)$$

$$\alpha_{pq} = -\frac{1}{2} A_{pq}, \quad (2.50c)$$

$$\alpha_{PQ} = -\frac{1}{2} A_{PQ}, \quad (2.50d)$$

$$\alpha_{pP} = -\frac{1}{2} A_{pP} \quad (2.50e)$$



の関係式で表される。その結果，式 (2.49) の右辺第 1, 2 項は 1 粒子 GTF，第 3, 4, 5 項は 2 粒子 GTF に対応する。2 粒子 GTF はあらわに電子 - 電子，核 - 電子，核 - 核相関を記述することができる。

実際の計算においては，“1” とラベル付けされた粒子を原点とした，内部座標系での計算がおこなわれる。したがって，自動的に並進運動は取り除かれる。一方，回転運動は ECG 法でも全波動関数に含まれる。回転運動の基底状態は回転量子数  $J = 0$  に対応するため，全波動関数の形，さらに分子の構造も球状となる。

対称射影関数を考慮して行列成分を求めるとき，次のようにして計算量を削減できる。

$$\langle \hat{P}\Phi_\kappa | \mathcal{H} | \hat{P}\Phi_\lambda \rangle = \langle \Phi_\kappa | \mathcal{H} | \hat{P}^\dagger \hat{P}\Phi_\lambda \rangle = \langle \Phi_\kappa | \mathcal{H} | \hat{P}\Phi_\lambda \rangle. \quad (2.51)$$

射影関数  $\hat{P}$  はすべての粒子の交換を含むので， $N$  粒子 GTF では ket ベルトルの数が  $N!$  になる。厳密には異なる種類の粒子は交換する必要がないので， $N^e!N^{n_1}!N^{n_2}!\dots$  に削減できる。いずれにせよ，行列成分の計算にかかるコストは急速に増加していく。

## 第 2 章の参考文献

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84** (1927) 457.
- [2] I. L. Thomas, *Phys. Rev.* **185** (1969) 90.
- [3] I. L. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **3** (1969) 705.
- [4] I. L. Thomas, H. W. Joy, *Phys. Rev. A* **2** (1970) 1200.
- [5] I. L. Thomas, *Phys. Rev. A* **3** (1971) 565.
- [6] D. M. Bishop, *Mol. Phys.* **28** (1974) 1397.
- [7] D. M. Bishop, L. M. Cheung, *Phys. Rev. A* **16** (1977) 640.
- [8] B. A. Pettitt, *Chem. Phys. Lett.* **130** (1986) 399.
- [9] H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A* **36** (1987) 1544.
- [10] P. M. Kozlowski, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 6681.
- [11] P. M. Kozlowski, L. Adamowicz, *Phys. Rev. A* **48** (1993) 1903.
- [12] S. Bubin, L. Adamowicz, M. Molski, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 134310.
- [13] D. B. Kinghorn, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 7166.
- [14] K. Strasburger, H. Chojnacki, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3218.
- [15] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 437.
- [16] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 118.
- [17] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **86** (2002) 511.
- [18] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1119.
- [19] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 164101.
- [20] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 237102.
- [21] K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 72.
- [22] M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 194110.
- [23] K. Miyamoto, M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2** (2006) 1544.
- [24] M. Hoshino, Y. Tsukamoto, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007)

2575.

- [25] H. Nakai, Y. Iwabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, M. Hoshino, *Mol. Phys.* **105** (2007) 2649.
- [26] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2849.
- [27] Y. Shigeta, Y. Ozaki, K. Kodama, H. Nagao, H. Kawabe, K. Nishikawa, *Int. J. Quant. Chem.* **69** (1998) 629.
- [28] M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 494.
- [29] A. D. Bochevarov, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *Mol. Phys.* **102** (2004) 111.
- [30] S. P. Webb, T. Iordanov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 4106.
- [31] C. Swalina, M. V. Pak, S. Hammes-Schiffer, *Chem. Phys. Lett.* **404** (2005) 394.
- [32] S. A. Gonzalez, N. F. Aguirre, A. Reyes, *Int. J. Quant. Chem.* **108** (2008) 1742.
- [33] H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 224104.
- [34] H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, A. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 240402.
- [35] A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 124103.
- [36] Y. Hijikata, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 024102.



## 第 3 章 NOMO 法を基礎とした核 - 電子相関を考慮する手法の開発

### 3.1 序

核 - 電子相関を取り扱う 1 つの方法として, GCM を説明する。GCM は複数の座標の組の線形結合で表される波動関数を用いることで, 構造間の相互作用を考慮できる手法である。GCM は核物理の分野において核子の集合体を表現するために, Wheeler ら [1, 2] によって提案された。Lathouwers ら [3–5] は GCM 手法を分子系に適用し, 水素分子の振動状態の見積もりを行っている。さらに, Shigeta ら [6] が初めて NBO 問題にこの GCM を定式化した。

本章では NOMO 法 [7–18] に GCM を組み合わせた NOMO/GCM 法の開発を行う。従来の NOMO 法では核 - 電子相関の取り込みが不十分であるために, 原子核波動関数の記述が悪く, 非常に局在化した描像となる。そこで, GCM の構造間の相互作用を考慮するという特性を利用し, 全波動関数の空間を広げることで核 - 電子相関を考慮することを試みた。また, 振動モードに対応した構造を用いることで, 振動励起状態の表現も行った。

本章の構成は以下のとおりである。3.2 節では TRF-NOMO/GCM 法の理論と, 計算を行う際のアルゴリズムについて述べる。3.3 節ではフッ化水素 (HF) 分子に NOMO/GCM 法を適用する。基底状態, 振動励起状態の双方に対して従来の手法との比較を行い, 数値検証を行う。3.4 節は結論である。

### 3.2 理論とアルゴリズム

まず TRF-NOMO/HF 理論に関して概説する。TRF ハミルトニアンは式 (2.45) で与えられる。まず  $P$  番目の原子核の座標  $R_P$  は, 基底関数中心  $R_P^0$  とそれからの変位  $\Delta R_P$  を用いて, 次のように表される。

$$R_P = R_P^0 + \Delta R_P \quad (3.1)$$

GTF の局在性から, 疑似的な COM 座標  $R_G^0$  が定義できる。

$$R_G^0 = \sum_P M_P R_P^0 / \sum_P M_P \quad (3.2)$$

座標  $R_P^0$  を原点が  $R_G^0$  に一致する新しい座標  $\tilde{R}_P^0$  に平行移動させる。

$$\tilde{R}_P^0 = R_P^0 - R_G^0 \quad (3.3)$$

$\tilde{R}_P^0$  は定数であるから,  $\{R_P^0\}$  上の原子は剛体回転子を構成する。その慣性テンソルは

$$I^0 = \begin{bmatrix} \sum_P M_P \left( (\tilde{Y}_P^0)^2 + (\tilde{Z}_P^0)^2 \right) & -\sum_P M_P \tilde{X}_P^0 \tilde{Y}_P^0 & -\sum_P M_P \tilde{Z}_P^0 \tilde{X}_P^0 \\ -\sum_P M_P \tilde{X}_P^0 \tilde{Y}_P^0 & \sum_P M_P \left( (\tilde{Z}_P^0)^2 + (\tilde{X}_P^0)^2 \right) & -\sum_P M_P \tilde{Y}_P^0 \tilde{Z}_P^0 \\ -\sum_P M_P \tilde{Z}_P^0 \tilde{X}_P^0 & -\sum_P M_P \tilde{Y}_P^0 \tilde{Z}_P^0 & \sum_P M_P \left( (\tilde{X}_P^0)^2 + (\tilde{Y}_P^0)^2 \right) \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

で定義される。このテンソルを対角化することで, 主慣性モーメントと変換された座標が得られる。

$${}^t U I^0 U = \begin{bmatrix} I_x^0 & 0 & 0 \\ 0 & I_y^0 & 0 \\ 0 & 0 & I_z^0 \end{bmatrix}, \quad (3.5)$$

$$\rho_P^0 = U \tilde{R}_P^0. \quad (3.6)$$

ここで,  $U$  は 3 次元ユニタリ変換行列である。 $P$  番目の原子核の一般座標  $\rho_P$  は,  $\rho_P^0 = (\rho_{X_P}^0, \rho_{Y_P}^0, \rho_{Z_P}^0)$  と変位  $\Delta \rho_P^0 = (\Delta \rho_{X_P}^0, \Delta \rho_{Y_P}^0, \Delta \rho_{Z_P}^0)$  を用いて表される。

$$\rho_P = \rho_P^0 + \Delta \rho_P. \quad (3.7)$$

その結果, 式 (2.43) の回転演算子は, 座標  $\{\rho_P\}$  を用いて一意に決まる。さらに回転演算子は  $\{\Delta \rho_P\}$  を用いて, テイラー展開できる。

GCM の取り扱いでは, 異なる分子構造に対応する複数の座標の組  $\{\kappa\}$  を用いる。それぞれの構造における TRF-NOMO/HF 波動関数を  $\Phi(\kappa)$  と表すと, GCM 波動関数は線形結合により次のように表される。

$$\Psi_{\text{GCM}} = \sum_{\kappa} C(\kappa) \Phi(\kappa). \quad (3.8)$$

ここで  $C(\kappa)$  は構造  $\kappa$  の GCM 重み係数で, 以下の変分原理により決定される。

$$\frac{\partial}{\partial C(\kappa)} \frac{\langle \Psi_{\text{GCM}} | \mathcal{H} | \Psi_{\text{GCM}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{GCM}} | \Psi_{\text{GCM}} \rangle} = 0. \quad (3.9)$$

すなわち， $\{C(\kappa)\}$  と  $\{\Phi(\kappa)\}$  は CI 法における CI 係数と励起配置に対する単一行列式と類似している。つまり CI 係数を求めるのと同様の手法を用いることが可能である。GCM と CI 法の明確な違いは， $\{\Phi(\kappa)\}$  が非直交となることである。TRF-NOMO/HF 計算の手続きにより，同じ構造間の NO と MO は規格直交化されているが，異なる構造間の軌道はそうではない。すなわち，GCM 計算においては非直交の軌道に対するハミルトニアンと重なり行列が必要であり，通常の計算に比べてコストがわずかに大きくなる。

GCM 波動関数を構築するために，初めにすべての構造の組  $\{\kappa\}$  に対して TRF-NOMO/HF 計算を行う。各構造の座標の組  $\{R_P^0(\kappa)\}$  の中心を決定するために，座標の組  $\kappa$  ごとに決定された疑 COM 座標  $R_G^0(\kappa)$  を特定し， $\{R_P^0(\kappa)\}$  で定義される剛体回転子に対する慣性主軸の配置を決定する。ここで，疑 COM 座標と慣性主軸は式 (3.2)–式 (3.6) において， $\{R_P^0\}$  をそれぞれの構造の座標  $\{R_P^0(\kappa)\}$  とすることで同様にして求められる。

次に TRF-NOMO/GCM 計算に対して，すべての構造の座標  $\{R_P^0(\kappa)\}$  の中心と GCM 係数  $\{C(\kappa)\}$  からなる新たな剛体回転子を定義しなければならない。 $P$  番目の原子核の平均中心を

$$R_P^0 = \langle \Psi_{\text{GCM}} | \hat{R}_P | \Psi_{\text{GCM}} \rangle = \sum_{\kappa, \lambda} C(\kappa)^* C(\lambda) \langle \Phi(\kappa) | \hat{R}_P | \Phi(\lambda) \rangle, \quad (3.10)$$

と決定する。 $\{R_P^0\}$ ,  $I^0$ ,  $U$ ,  $\{\rho_P^0\}$  を決定する手続きは TRF-NOMO/HF 法において式 (3.3)–(3.6) を用いて求めるのとまったく同様である。しかしながら，平均中心  $\{R_P^0\}$  は変分原理により決定される GCM 係数  $\{C(\kappa)\}$  に依存する。したがって，TRF-NOMO/GCM 計算はエネルギーと重み係数が収束するまで，反復処理により解く必要がある。それに対して，TRC ハミルトニアンを使った GCM 計算，すなわち TRC-NOMO/GCM 計算では慣性モーメントを求めるための慣性座標が必要ないため，反復処理は不要である。この TRC-NOMO/GCM 計算は Shigeta らにより開発された CMFT-GCM [6] と同様のものである。

TRF-NOMO/GCM 計算において，新しい座標  $\{\rho_P^0\}$  を求めるための新たな分子積分を行う必要がないことに注意されたい。GCM 剛体回転子の角運動量演算子  $\hat{L}_{\alpha, P}^0$  と慣性モーメント  $I_\alpha^0$  は，以下のように初期座標  $\{\rho_P^0(\kappa)\}$  により定義される

$\hat{L}_{\alpha,P}^0(\kappa)$  と  $I_{\alpha}^0(\kappa)$  の線形結合で表される。

$$\hat{L}_{X,P}^0 = -i \left( \rho_{Y_P}^0 \frac{\partial}{\partial \rho_{Z_P}} - \rho_{Z_P}^0 \frac{\partial}{\partial \rho_{Y_P}} \right), \quad (3.11)$$

$$I_X^0 = \sum_P M_P \left\{ (\rho_{Y_P}^0)^2 + (\rho_{Z_P}^0)^2 \right\}. \quad (3.12)$$

TRC-, TRF-NOMO/GCM 計算の手続きを図 3.1 にフローチャートでまとめた。TRC-NOMO/GCM 法の場合，反復処理が不要なことは上述の通りである。TRF-NOMO/GCM 法では，手続きは以下ようになる。

1. 各構造 TRF-NOMO/HF 計算を行い， $\Phi(\kappa)$  を得る。
2. TRF-NOMO/GCM ハミルトニアンを構築するために AO 積分を MO 積分に変換する。
3. 重み係数  $\{C(\kappa)\}$  に依存する GCM 剛体回転子の慣性モーメントを求める。
4. TRF-NOMO/GCM ハミルトニアン行列を， $\hat{L}_{\alpha,P}^0(\kappa)$  と  $I_{\alpha}^0(\kappa)$  の線形結合で得られる GCM 剛体回転子の角運動量演算子  $\hat{L}_{\kappa,P}^0$  と慣性モーメント  $I_{\kappa}^0$  を用いて求める。
5. TRF-NOMO/GCM ハミルトニアンを対角化して  $\{C(\kappa)\}$  を得る。
6. 全エネルギーを求める。全エネルギーが収束しなかったら新しい重み係数  $\{C(\kappa)\}$  を用いてステップ 3 に戻る。

### 3.3 結果と考察

本節では TRC-, TRF-NOMO/GCM 法を HF 分子に適用した数値検証に関して述べる。EBF は Dunning の cc-pVTZ [19, 20]，NBF は 5s5p5d 原始関数とした。これらの計算はプログラムパッケージ GAMESS [21] を修正したもので行っている。

3.2 節で述べたように，TRF-NOMO/GCM 計算では慣性モーメントが重み係数  $\{C(\kappa)\}$  に依存するため，繰り返しの手続きを行う必要がある。初めに繰り返し計算における収束性を調べた。GCM の構造として水素とフッ素の原子間距離を  $0.9078 \pm 0.03N$  ( $N = 0-14$ ) Å の構造を用いた。ここで，0.9078 Å は TRF-NOMO/HF で構造最適化を行った構造である。表 3.1 に繰り返しにおける全エネ



ルギー  $E_0$  の変化, 平均核間距離  $R_0$ , 慣性モーメント  $I_0$  を示す。これらの結果から,  $E_0$ ,  $R_0$ ,  $I_0$  の収束は速いということが分かる。

次に TRF-NOMO/GCM 法における構造数依存性を表 3.2 に示す。構造を 29 個まで増加させた。各構造の原子間距離は  $0.9078 \pm 0.03N$  ( $N = 0-14$ ) Å である。表 3.2 に示すように, 構造数を増加させるにつれて全エネルギーは減少し, 最終的に -100.016647 hartree に収束する。異なる構造の組に関しても検証を行った。構造は  $0.9078 \pm 0.01N$  ( $N = 0-45$ ) Å と  $0.9078 \pm 0.06N$  ( $N = 0-7$ ) Å とした。前者の場合では基底関数の線形従属により, 数値誤差が起こった。後者では表 3.2 と類似の傾向を示し, 構造数  $N$  が増加すると, 全エネルギーが減少する。しかし, 収束したエネルギーは先ほどより高く, -100.012080 hartree であった。 $N = 0$  のとき, その結果は TRF-NOMO/HF 計算の結果と等しいので, 括弧内に示したエネルギーの差分は GCM 計算によって得られる相関エネルギーに相当する。 $N = 14$  のときの相関エネルギーは  $82.6 \text{ m}E_h$  である。

図 3.2 は構造数を変化させたときの基底状態と励起状態のエネルギー変化を示している。ここで, 構造は表 3.2 で用いた構造と同じく  $0.9078 \pm 0.03N$  ( $N = 0-14$ ) Å を用いた。全エネルギーは単調に減少している。 $N = 13$  と  $N = 14$  のときのエネルギーの差分は  $10^{-5} E_h$  以下である。TRF-NOMO/GCM 法で求めた最低状態は基底状態であり, 振動状態で  $v = 0$  である。したがって, 次の 3 つの励起状態は振動励起状態  $v = 1, 2, 3$  に対応する。

図 3.3 は GCM 係数  $\{C(\kappa)\}$  を基底状態と 3 つの振動励起状態に対して示している。図 3.3(a) では最適化された距離の付近で係数が最大となっている。この振る舞いは, この構造がゼロ点振動に対応していることを示している。図 3.3(b) では正と負の 2 つの極点が存在する。同様に図 3.3(c), (d) はそれぞれ 3 つ, 4 つの極点が存在する。いいかえれば, 図 3.3(a)–(d) は 0 から 3 個の節を示している。この結果は TRF-NOMO/GCM 法は基底状態と振動励起状態の波動関数を正しく記述していることを示している。

表 3.3 では様々な NOMO 法の取り扱いにより求めた, 基底状態と 3 つの励起状態の全エネルギーを示した。基底状態とのエネルギー差から求めた振動励起エネルギーを括弧内に示す。通常の MO/HF 法で得られた基底状態のエネルギーと実験値も示した。MO/HF 法の振動エネルギーは調和振動子近似で求めている。主に電子相関の不足により, MO/HF の振動励起エネルギーは 10% 程度過大評価して

いる。第 2, 第 3 振動励起エネルギーは非調和性を考慮していないため, より大きく過大評価している。

TRC-NOMO の枠組みで 1 電子励起を考慮した CI 法である TRC-NOMO/CIS 法 [8] は TRC-NOMO/HF で得られた基底状態を参照として, 励起状態を求めることができる手法である。つまり, TRC-NOMO/HF と CIS 法の差分は振動励起エネルギーである。しかし, TRC-NOMO/CIS 法で得られる振動励起エネルギーは実験値に比べ  $1000\text{ cm}^{-1}$  程度大きく見積もられる。これらの原因は並進・回転運動が混ざること, そして電子 - 電子, 核 - 電子, 核 - 核の相関が不足していることにある。

TRC-NOMO/GCM 法は TRC-NOMO/HF, CIS 法に比べ, 基底状態と励起状態の両方を改善した。しかし, 励起エネルギーは実験値に比べて 6 倍程度大きく見積もられる。一方, TRF-NOMO/GCM 法は基底状態, 励起状態の全エネルギーを大きく改善した。特に 29 構造を用いた結果は, 第 1, 第 2, 第 3 振動励起の実験値,  $4022.0, 7685.8, 11428.5\text{ cm}^{-1}$  に対して,  $3958.5, 7737.4, 11336.4\text{ cm}^{-1}$  とよい一致を示した。これは NOMO/GCM 法では振動励起状態を高精度に記述するためには, 並進・回転運動の寄与を取り除くことが非常に重要であるということを示している。

### 3.4 結論

TRF-NOMO 法は BO 近似に基づかず, 高精度に原子核と電子の波動関数を決定するための手法として提案された。Shigeta ら [6] は非断熱問題に対して初めて GCM 法を適用し, 振動励起状態を求めた。しかし, 彼らの表式は並進・回転を含んだ取り扱いであった。本研究では TRF-NOMO 法を GCM 法と組み合わせた。TRC-, TRF-NOMO/GCM のコードを量子化学計算パッケージである GAMESS に実装した。HF 分子に対して TRF-NOMO/GCM 法を適用し, 数値検証を行った。構造数が増加すると基底状態と励起状態のエネルギーが次第に収束することが確認された。さらに重なりを決定する構造の組の選択は, 結果に対して繊細に影響することが分かった。たとえば, 構造間の距離を大きくするとエネルギーの精度は低くなる。それに対して, 非常に小さくすると線形従属の問題により数値誤差が生じる。TRF-NOMO/GCM 法は振動励起状態をほぼ正しく記述する。とくに励起

エネルギーは振動励起エネルギーの実験値によく一致する。GCM 法は大きな構造変化にも対応できるため，TRF-NOMO/GCM 法は化学反応への適用も行えると考えられる。

補遺：NOMO/GCM 法の励起状態への拡張

TRF-NOMO/GCM 法の開発により，基底状態の高精度化のみならず，振動励起状態を高次の励起状態まで高精度に求めることが可能となった。しかし，表 3.3 に示される HF 分子の振動数計算から分かるように，非常に多くの構造を用いる必要がある。この問題を解決するため，参照とする構造に励起状態を含めることを考える。これにより，より少ない構造で振動励起状態を求めることが可能となると考えられる。さらに，TRF-NOMO/GCM 法では表現できなかった励起状態間のプロトン・トンネリング現象なども解析可能となる。

NOMO/GCM-HF 法では式 (3.8) に表すように，基底状態の波動関数の線形結合で表される。それに対して，NOMO/GCM-CIS 法では次のように参照とする波動関数に励起配置も利用する。

$$\Psi_{\text{GCM-CIS}} = \sum_{\kappa} \left( C(\kappa) \Phi_0(\kappa) + \sum_{i,a}^{\text{elec}} C_i^a(\kappa) \Phi_i^a(\kappa) + \sum_{I,A}^{\text{nuc}} C_I^A(\kappa) \Phi_I^A(\kappa) \right). \quad (3.13)$$

ここで， $i, a$  は任意の電子の占有，仮想軌道を示す。同様に  $I, A$  は任意の原子核の占有，仮想軌道を示す。

HF 分子に関して NOMO/GCM-CIS 法を用いて振動励起状態計算を行った。計算方法，計算条件は先ほどと同じものを用いている。結果を表 3.4 に示す。振動数を見ると並進，回転を除去しない TRC-NOMO/GCM-CIS 法では振動数の大きな改善が見られた。また，並進を除去した TF-NOMO/GCM-CIS 法では振動数がより低くなっている。これは，NOMO/GCM-HF 法の時と同じ傾向である。以上のことから，励起状態も考慮することで振動数の改善を確認することができた。

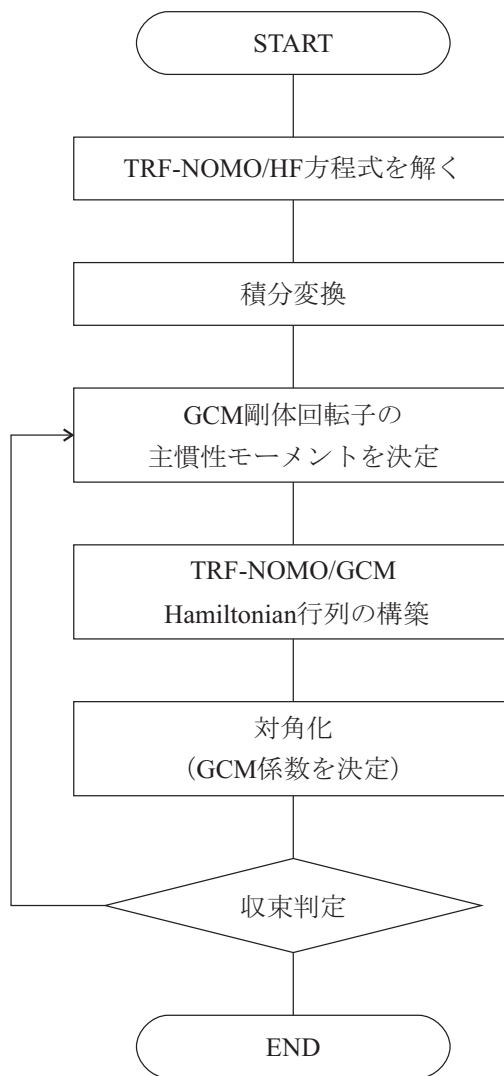
### 第 3 章の参考文献

- [1] D. L. Hill, J. A. Wheeler, *Phys. Rev.* **89** (1953) 1102.
- [2] J. J. Griffin, J. A. Wheeler, *Phys. Rev.* **108** (1957) 311.
- [3] L. Lathouwers, P. V. Leuven, M. Bouten, *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 439.
- [4] L. Lathouwers, *Phys. Rev. A* **18** (1978) 2150.
- [5] E. Deumens, Y. Ohrn, L. Lathouwers, P. V. Leuven, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 3944.
- [6] Y. Shigeta, Y. Ozaki, K. Kodama, H. Nagao, H. Kawabe, K. Nishikawa, *Int. J. Quantum Chem.* **69** (1998) 629.
- [7] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 437.
- [8] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 118.
- [9] H. Nakai, *Int. J. Quantum Chem.* **86** (2002) 511.
- [10] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1119.
- [11] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 164101.
- [12] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 237102.
- [13] K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 72.
- [14] M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **142** (2006) 194110.
- [15] K. Miyamoto, M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Theor. Comput.* **2** (2006) 1544.
- [16] M. Hoshino, Y. Tsukamoto, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2575.
- [17] H. Nakai, Y. Iwabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, M. Hoshino, *Mol. Phys.* **105** (2007) 2649.
- [18] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2849.
- [19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.

- [20] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 2975.
- [21] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.



(a) TRC-NOMO/GCM



(b) TRF-NOMO/GCM

図 3.1 TRC-NOMO/GCM (a) と TRF-NOMO/GCM (b) 計算のフローチャート

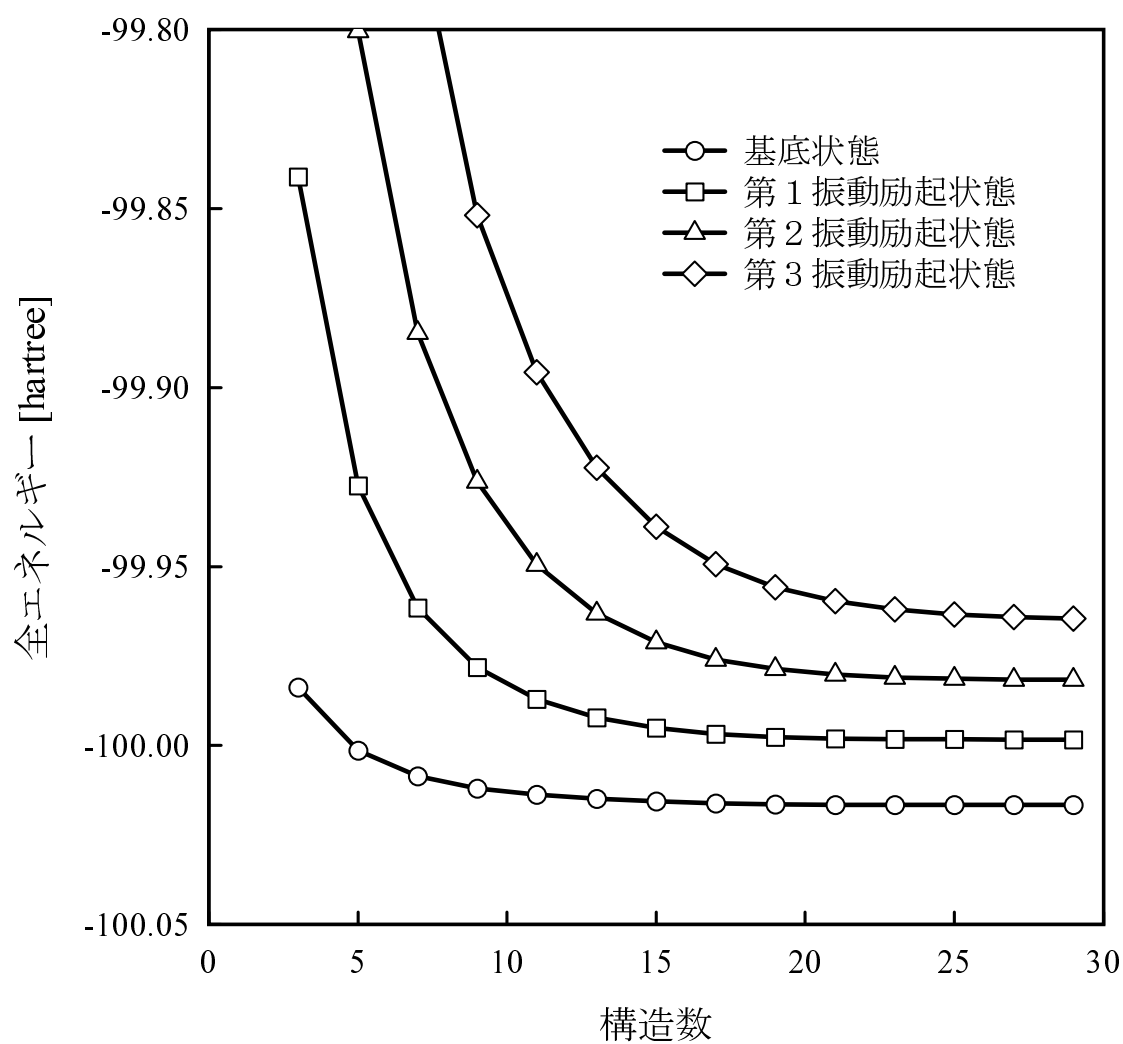
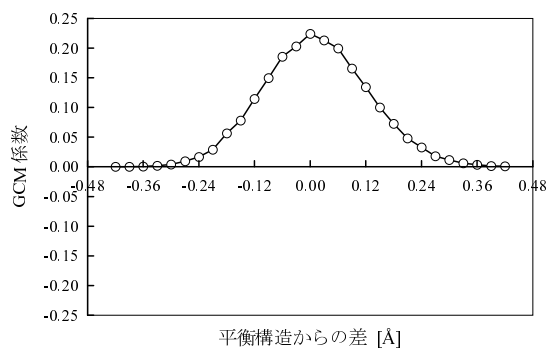
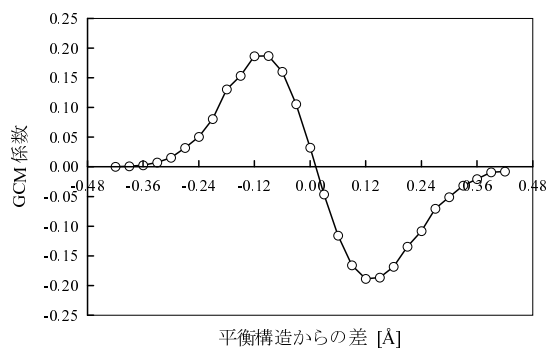


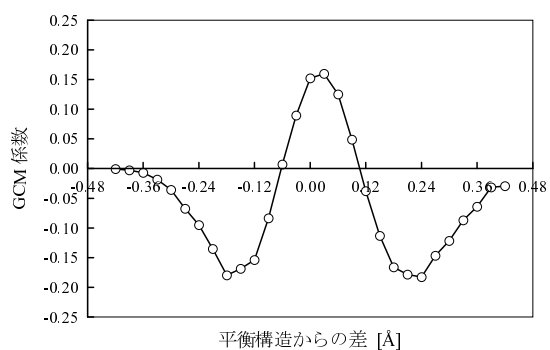
図 3.2 TRF-NOMO/GCM 法を用いて計算された HF 分子の全エネルギーの構造数依存性



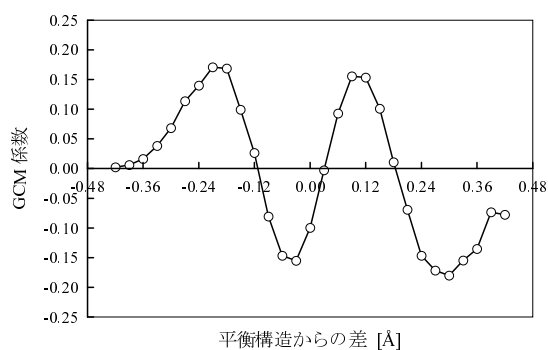
(a) 基底状態



(b) 第 1 振動励起状態



(c) 第 2 振動励起状態



(d) 第 3 振動励起状態

図 3.3 TRF-NOMO/GCM 法を用いて計算された HF 分子の基底状態 (a) , 第 1 振動励起状態 (b) , 第 2 振動励起状態 (c) , 第 3 振動励起状態 (d) の GCM 係数



表 3.1 TRF-NOMO/GCM 計算における反復処理の収束性

繰り返し回数	全エネルギー [hartree]	平均位置 [ $\text{\AA}$ ]	慣性モーメント [a.u.]
1	-100.0166464745	0.919527	5264.9480
2	-100.0166472868	0.919531	5264.9872
3	-100.0166472862	0.919531	5264.9872
4	-100.0166472862	0.919531	5264.9872

表 3.2 TRF-NOMO/GCM 法を用いて計算された全エネルギーの構造数依存性 [hartree]

$N$	構造数	全エネルギー	
0	1	-99.934046	( 0.000000)
1	3	-99.983773	(-0.049727)
2	5	-100.001431	(-0.067385)
3	7	-100.008526	(-0.074480)
4	9	-100.012002	(-0.077956)
5	11	-100.013794	(-0.079748)
6	13	-100.014849	(-0.080803)
7	15	-100.015598	(-0.081552)
8	17	-100.016130	(-0.082084)
9	19	-100.016396	(-0.082350)
10	21	-100.016550	(-0.082504)
11	23	-100.016614	(-0.082568)
12	25	-100.016638	(-0.082592)
13	27	-100.016645	(-0.082599)
14	29	-100.016647	(-0.082601)

\* 括弧内には  $N = 0$  からの差を示した [hartree]

表 3.3 TRC-, TRF-NOMO/HF, CIS と TRC-, TRF-NOMO/GCM 法を用いて計算された HF 分子の全エネルギー [hartree] と振動数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	配置数	基底状態	第 1 振動励起状態	第 2 振動励起状態	第 3 振動励起状態
MO/HF	1	-100.058894	( 4440.7)	( 8881.4)	(13322.1)
TRC-NOMO/HF	1	-99.023178	-	-	-
TRC-NOMO/CIS	323	-	-98.999440 ( 5209.8)	-98.981256 ( 9200.8)	-98.960378 (13783.0)
TRC-NOMO/GCM	15	-99.281046	-99.175122 (23248.2)	-99.073877 (45468.9)	-98.964557 (69461.8)
TRF-NOMO/HF	1	-99.934046	-	-	-
TRF-NOMO/GCM	15	-100.012080	-99.992620 ( 4271.0)	-99.974955 ( 8147.9)	-99.956679 (12159.1)
	29	-100.016647	-99.998322 ( 4022.0)	-99.981628 ( 7685.8)	-99.964575 (11428.5)
Exptl.			( 3958.5)	( 7737.4)	(11336.4)

\* 括弧内には MO/HF では調和振動子で求めた振動数を等倍した値，NOMO 法の取り扱いでは基底状態との差を示した [ $\text{cm}^{-1}$ ]

表 3.4 TRC-, TF-NOMO/HF, CIS と TRC-, TF-NOMO/GCM-HF, CIS 法を用いて計算された HF 分子の全エネルギー [hartree] と振動数 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	基底状態	第 1 振動励起状態	第 2 振動励起状態
TRC-NOMO/HF	-99.023178	-	-
TRC-NOMO/CIS	-	-98.999440 ( 5209.8)	-98.981256 ( 9200.8)
TRC-NOMO/GCM-HF	-99.281049	-99.175122 (23248.2)	-99.073877 (45468.9)
TRC-NOMO/GCM-CIS	-99.307732	-99.266708 ( 9003.9)	-99.228450 (17400.4)
TF-NOMO/HF	-99.790812	-	-
TF-NOMO/CIS	-	-99.767711 ( 5070.1)	-99.749739 ( 9014.5)
TF-NOMO/GCM-HF	-99.869948	-99.852821 ( 3759.0)	-99.835222 ( 7621.6)
TF-NOMO/GCM-CIS	-99.890214	-99.874599 ( 3427.2)	-99.857112 ( 7265.2)
MO/HF		( 4138.3)	( 8276.6)
Exptl.		( 3958.5)	( 7737.4)

\* 括弧内には基底状態との差を示した [ $\text{cm}^{-1}$ ]

## 第 4 章 あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発

### 4.1 序

本章では第 2 章で概説した ECG 理論 [1–4] に着目し、核 - 電子相関をあらわに考慮した新たな理論開発を行う。ECG 法では ECG 基底関数を用いることで、電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核相関を効率的に取り込むことが可能となる。その一方で計算コストは粒子数の階乗に比例し、適用できる系は非常に制限される。それに対して、NOMO 法 [5–16] では 1 粒子近似に基づくために計算コストは比較的小さい。そこで NOMO 法の EBF に核 - 電子間の距離を含めた ECG 関数を採用した。この取り扱いの下、NOMO 法の 1 粒子近似による比較的低い計算コストと、ECG 法の核 - 電子相関の速い収束性という両者の利点を組み合わせた ECG-NOMO/HF 方程式の導出を行った。

本章の構成は以下のとおりである。第 4.2 節では ECG-NOMO 法の理論について述べる。第 4.3 節では数値検証を行う。数値検証は ECG-NOMO 法の HF レベルでの性能を検証するために、電子相関を考慮する必要のない水素様原子 ( $\text{H-Ne}^{9+}$ )、水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) とその同位体で行った。第 4.4 節は結論である。

### 4.2 理論

ECG-NOMO 法では、次の全波動関数を出発点とする。

$$\Phi_0(x, X) = \Phi_0^e(x, X) \cdot \Phi_0^n(X). \quad (4.1)$$

ここで、

$$\Phi_0^n(X) = \|\phi_I^n(X_1)\phi_J^n(X_2)\cdots\phi_K^n(X_{N^n})\|, \quad (4.2)$$

$$\Phi_0^e(x, X) = \|\phi_i^e(x_1, X)\phi_j^e(x_2, X)\cdots\phi_k^e(x_{N^e}, X)\| \quad (4.3)$$

である。 $\Phi_0^e(x, X)$  には、電子の座標  $r$  だけでなく原子核の座標  $R$  も含まれるが、利便性のため  $\Phi_0^e(x, X)$ 、 $\Phi_0^n(X)$  をそれぞれ電子、原子核波動関数と呼ぶ。同様にスピン軌道の空間部分、つまり  $\phi_I^n(R_P)$  と  $\phi_i^e(r_p, R)$  をそれぞれ NO、MO とする。

次に , NO と MO を GTF を用いて次のように展開する。

$$\varphi_I^n(\mathbf{R}_P) = \sum_{\mu \in P} C_{\mu I}^n \chi_\mu^n(\mathbf{R}_P; \mathbf{R}_P^0), \quad (4.4)$$

$$\varphi_i^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}) = \sum_P \sum_{\mu \in P} C_{\mu i}^e \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P). \quad (4.5)$$

ここで ,

$$\begin{aligned} \chi_\mu^n(\mathbf{R}_P; \mathbf{R}_P^0) &= \sum_s d_{s\mu}^n N_{s\mu}^n (X_P - X_P^0)^{l_s^n} (Y_P - Y_P^0)^{m_s^n} (Z_P - Z_P^0)^{n_s^n} \\ &\quad \times \exp \left[ -\alpha_s^n (\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_P^0)^2 \right], \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}_P) &= \sum_s d_{s\mu}^e N_{s\mu}^e (x_p - X_P)^{l_s^e} (y_p - Y_P)^{m_s^e} (z_p - Z_P)^{n_s^e} \\ &\quad \times \exp \left[ -\alpha_s^e (\mathbf{r}_p - \mathbf{R}_P)^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.7)$$

ここに現れる変数は第 2 章で示した式 (2.28)–(2.31) と同様のものである。式 (4.4) , (4.6) で現れる NO に関しては , 式 (2.28) , (2.30) と同様である。式 (2.29) , (2.31) と式 (4.5) , (4.7) との違いは ,  $\mathbf{R}_P^0$  が  $\mathbf{R}_P$  に置き換えられていることである。NOMO 法では EBF  $\chi_\mu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}_P^0)$  は基底関数中心を  $\mathbf{R}_P^0$  とした GTF であるが , ECG-NOMO 法では電子座標  $\mathbf{r}_p$  と原子核座標  $\mathbf{R}_P$  を含んだ ECG 基底関数となっている。 $\alpha_s^n \rightarrow \infty$  の極限を考えると NO は  $\delta$  関数とみなせ , BO 近似に基づいた通常の MO 法と同様となる。

以下では , ECG-NOMO 法において原子核 , 電子軌道を決定するための方程式の導出を行う。まず , 以下に示す規格直交条件を仮定する。

$$\langle \phi_I^n(\mathbf{X}_P) | \phi_J^n(\mathbf{X}_P) \rangle = \delta_{IJ}^n, \quad (4.8)$$

$$\langle \phi_i^e(\mathbf{x}_p, \mathbf{X}) | \phi_j^e(\mathbf{x}_p, \mathbf{X}) \rangle_e = \delta_{ij}^e. \quad (4.9)$$

この条件を用いると , 全エネルギーは

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\langle \Phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) | \mathcal{H} | \Phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \rangle}{\langle \Phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) | \Phi_0(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \rangle} \\ &= \sum_I^{\text{nuc}} \langle \phi_I^n | \hat{t}^n | \phi_I^n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{\text{nuc}} J_{IJ}^n + \langle \Phi_0^n | \hat{U}_0^n | \Phi_0^n \rangle \end{aligned} \quad (4.10)$$

と表される。ここで ,

$$\begin{aligned}
\hat{U}_0^n = & \sum_i^{\text{elec}} \langle \phi_i^e | \hat{t}^e | \phi_i^e \rangle_e + \sum_P \sum_i^{\text{elec}} \langle \phi_i^e | \hat{t}_P^n | \phi_i^e \rangle_e - 2 \sum_P \sum_i^{\text{elec}} \langle \phi_i^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_i^e \rangle_e \cdot \hat{\tau}_P^n \\
& - \sum_P \sum_{i,j}^{\text{elec}} (\langle \phi_i^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_i^e \rangle_e \cdot \langle \phi_j^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_j^e \rangle_e - \langle \phi_i^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_j^e \rangle_e \cdot \langle \phi_j^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_i^e \rangle_e) \\
& + \sum_P \sum_i^{\text{elec}} \langle \phi_i^e | \hat{v}_{Pp}^{\text{ne}} | \phi_i^e \rangle_e + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{elec}} \langle \phi_i^e \phi_j^e | | \phi_i^e \phi_j^e \rangle_e
\end{aligned} \tag{4.11}$$

である。下付きの添え字 e は電子座標に関してのみ積分することを示す。

式 (4.8) , (4.9) の規格直交条件を用いて , ラグランジェ関数は次のように定義される。

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} = & \sum_I^{\text{nuc}} \langle \phi_I^n | \hat{t}^n | \phi_I^n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{I,J}^{\text{nuc}} J_{IJ}^n + \langle \Phi_0^n | \hat{U}_0^n | \Phi_0^n \rangle \\
& - \sum_{I,J}^{\text{nuc}} \varepsilon_{IJ}^n (\langle \phi_I^n | \phi_J^n \rangle - \delta_{IJ}^n) - \sum_{i,j}^{\text{elec}} \varepsilon_{ij}^e \langle \Phi_0^n | \langle \phi_i^e | \phi_j^e \rangle - \delta_{ij}^e | \Phi_0^n \rangle
\end{aligned} \tag{4.12}$$

ここで ,  $\varepsilon_{IJ}^n$  と  $\varepsilon_{ij}^e$  は NO と MO のラグランジェ乗数である。原子核の座標が電子軌道に含まれるという制約から , 式 (4.12) の最後の項は原子核波動関数で平均化された形となっている。原子核と電子のスピン軌道に関して式 (4.12) の変分を取ると , 次に示す微積分方程式が得られる。

$$\hat{f}_I^n(\mathbf{X}_P) \phi_I^n(\mathbf{X}_P) - \varepsilon_I^n \phi_I^n(\mathbf{X}_P) = 0 \tag{4.13}$$

$$\langle \Phi_0^n(\mathbf{X}) | \hat{f}^e(\mathbf{x}_P, \mathbf{X}) \phi_i^e(\mathbf{x}_p, \mathbf{X}) - \varepsilon_i^e \phi_i^e(\mathbf{x}_p, \mathbf{X}) | \Phi_0^n(\mathbf{X}) \rangle_n = 0 \tag{4.14}$$

ここで ,

$$\hat{f}_I^n = \hat{t}^n + \sum_{J \neq I}^{\text{nuc}} \hat{J}_J^n + \sum_j^{\text{elec}} \hat{J}_j^n + \langle \Phi_0^n | a_I^\dagger \hat{U}_0^n a_I | \Phi_0^n \rangle - \langle \Phi_0^n | a_I^\dagger \sum_i^{\text{elec}} \varepsilon_i^e (\langle \phi_i^e | \phi_i^e \rangle_e) a_I | \Phi_0^n \rangle \tag{4.15}$$

$$\hat{f}^e = \hat{t}^e + \sum_P \hat{t}_P^n - \sum_P \hat{\tau}_P^n \cdot \hat{\tau}_{P'}^n - \sum_j^{\text{elec}} (\hat{\Gamma}_j^e - \hat{\Lambda}_j^e) + \sum_j^{\text{elec}} (\hat{J}_j^e - \hat{K}_j^e) + \sum_P \hat{v}_{Pp}^{\text{ne}} \tag{4.16}$$

$$\hat{\Gamma}_j^e = \sum_P \int d\mathbf{x}_q (\phi_j^e(\mathbf{x}_q, \mathbf{X}))^* \hat{\tau}_P^n \phi_j^e(\mathbf{x}_q, \mathbf{X}) \cdot \hat{\tau}_P^n \quad (4.17)$$

$$\hat{\Lambda}_j^e \phi_i^e(\mathbf{x}_p, \mathbf{X}) = \sum_P \int d\mathbf{x}_q (\phi_j^e(\mathbf{x}_q, \mathbf{X}))^* \hat{\tau}_P^n \phi_i^e(\mathbf{x}_q, \mathbf{X}) \cdot \hat{\tau}_P^n \phi_j^e(\mathbf{x}_p, \mathbf{X}) \quad (4.18)$$

である。式 (4.16) の第 3 項に現れる  $\hat{\tau}_P^n$  は  $\Phi_0^n$  に作用することを意味する。

式 (4.15) , (4.16) から原子核と電子の Roothaan-Hall 方程式が NBF と EBF を用いて以下のように得られる。

$$\mathbf{F}^n \mathbf{C}^n = \mathbf{S}^n \mathbf{C}^n \mathbf{E}^n \quad (4.19)$$

$$\mathbf{F}^e \mathbf{C}^e = \mathbf{S}^e \mathbf{C}^e \mathbf{E}^e \quad (4.20)$$

ここで ,

$$F_{\mu\nu}^n = \langle \chi_\mu^n(\mathbf{R}_P) | \hat{f}_I^n(\mathbf{R}_P) | \chi_\nu^n(\mathbf{R}_P) \rangle \quad (4.21)$$

$$F_{\mu\nu}^e = \langle \Phi_0^n(\mathbf{X}) | \langle \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}) | \hat{f}^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}) | \chi_\nu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}) \rangle_e | \Phi_0^n(\mathbf{X}) \rangle \quad (4.22)$$

$$S_{\mu\nu}^n = \langle \chi_\mu^n(\mathbf{R}_P) | \chi_\nu^n(\mathbf{R}_P) \rangle \quad (4.23)$$

$$S_{\mu\nu}^e = \langle \Phi_0^n(\mathbf{X}) | \langle \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}) | \chi_\nu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}) \rangle_e | \Phi_0^n(\mathbf{X}) \rangle \quad (4.24)$$

である。

この手続きは通常の NOMO 法での式 (2.23)–(2.27) , 式 (2.34)–(2.37) に似たものである。したがって , ECG-NOMO で必要な積分を一度作成してしまえば , NOMO 法のルーチンを利用することで一般の分子に対して ECG-NOMO 法を適用することができる。

### 4.3 結果と考察

ECG-NOMO 法の精度検証のため水素様原子  $\text{H-Ne}^{9+}$  と水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  ,  $\text{D}_2^+$  ,  $\text{T}_2^+$  に適用した。

水素様原子では EBF に (8s4p3d2f1g) 原始関数を適用し , それらの軌道指数は Dunning の cc-pV5Z の軌道指数 [17, 18] に対して , 電荷の 2 乗 ( $Z^2$ ) をファクターとして掛けて決定した。NOMO 法の計算では原子核基底には (9s) 原始関数を適用し , 指数は文献 [12] に示す値を用いた。ECG-NOMO 計算では (1s) 原始関数を用い , 軌道指数は 1.0 から  $1.0 \times 10^{-4}$  まで変化させた。



水素イオン分子では cc-pVTZ 関数を EBF とし , (3s), (3s3p), (3s3p3d) 原始関数を NBF とした。NBF の指数は表 4.1 に示し , s, p, d に同じ指数を用いた。

#### 4.3.1 水素様原子

この章では ECG-NOMO 計算の性能を , 1 核 1 電子 ( 2 粒子 ) 系である水素様原子を用いて検証する。これらの系は厳密解が知られており , たとえば水素原子では BO 理論で -0.5 hartree , NBO 理論で -0.499728 hartree である。BO 近似下の計算では全波動関数は 1 電子関数となるため , MO/HF 計算の解は完全基底を用いれば厳密解と一致する。一方 , 通常の NOMO 法の取り扱いでは核 - 電子相関を取り込まなければ厳密解とは一致しない。ECG-NOMO/HF 計算は核 - 電子相関をあらわに取り込んだ基底関数を用いているため , 厳密解を得られる可能性がある。

原子の場合 , 原子核の運動 , あるいはより厳密に言えば原子核と電子を含めた質量重心の運動は平面波で表される並進運動で , 基底状態においては全エネルギーはゼロとなる。ECG-NOMO 法と TC-NOMO 法は基底状態において並進を記述する必要があるが , TF-NOMO 法にはその必要がない。初めに NBF の軌道指数依存性を調べた。ECG-NOMO/HF 計算で軌道指数を 1.0 から  $1.0 \times 10^{-4}$  まで変化させた。

図 4.1 は厳密解からの誤差の NBF 依存性を示している。横軸は NBF の軌道指数  $\alpha$  で縦軸は誤差を示している。結果は準線形の相関を示しており , その相関係数は 0.8169 である。この誤差は原子核の運動によるものである。1 原子系における ECG-NOMO/HF 計算の誤差は , 軌道指数が小さくなるにつれ減少している。その誤差は  $\alpha = 1.0 \times 10^{-4}$  のとき約  $6 \text{ m}E_h$  である。

表 4.2 には MO/HF , TC-, TF-NOMO/HF と MP2 , ECG-NOMO/HF 計算によって得られた水素原子の全エネルギーを示している。括弧内には厳密解との誤差が示してある。水素原子の MO/HF 計算では基底状態の全エネルギーをよく再現し , 厳密解との差は  $0.005 \text{ m}E_h$  と小さい。この誤差は EBF の不完全性から生じる。一方 , 通常の NOMO 法による計算では水素原子の全エネルギーを求めるのは難しい。その誤差は TC-NOMO/HF 法では  $33 \text{ m}E_h$  であり , これは全エネルギーの絶対値の 6.6% である。TC-NOMO/MP2 法により核 - 電子相関を取り入れてもなお , その誤差は  $21 \text{ m}E_h$  までしか削減できていない。これらの結果は通常の

相関の取り扱いでは核 - 電子相関の収束が遅いということを意味している。並進を取り除いた手法では誤差が減少しており, TF-NOMO/HF 法では  $0.38 \text{ m}E_h$  である。並進を取り除き, さらに相関を取り込んだ手法で  $0.07 \text{ m}E_h$  と少ない誤差で全エネルギーを求めることに成功した。ECG-NOMO/HF 計算では NBF の軌道指数を  $1.0 \times 10^{-4}$  としたとき, 高い精度で全エネルギーを求めることができ, その誤差は  $0.006 \text{ m}E_h$  である。この誤差は MO/HF 法による誤差と非常に近い。

次に  $\text{H-Ne}^{9+}$  の水素様原子の BO, NBO 計算の結果を議論する。MO/HF, TC-, TF-NOMO/HF, ECG-NOMO/HF 計算を行った。図 4.2 に厳密解とのエネルギー差を示している。MO/HF 法の誤差は EBF の不完全性によるものである。TC-, TF-NOMO/HF の結果と MO/HF の結果との違いは主に核 - 電子相関の不足からくるものである。一方, MO/HF 法と ECG-NOMO/HF 法の結果は重なっている。この結果は ECG-NOMO/HF 法で得られる全エネルギーが高精度であることを示している。すべての場合で, 重原子になるほど誤差が大きくなり, その誤差は TF-NOMO/HF 法を除いて  $Z^2$  に比例している。

#### 4.3.2 水素分子イオン

この節では水素分子イオン  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{T}_2^+$  分子を取り扱う。表 4.3 はこれらの分子の BO, NBO により得られた全エネルギーを示している。BO 計算では EBF に cc-pVTZ を用いて MO/HF により全エネルギーを計算した。NBO 計算では TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 計算と ECG-NOMO/HF 計算を行った。参照として  $\mu E_h$  の精度で全エネルギーを求めることが可能な FICI 法の結果も示した。括弧の中には FICI 法との差が  $\text{m}E_h$  単位で示してある。ゼロ点エネルギーを考慮しない BO 計算では  $\text{H}_2^+$  分子の全エネルギーとそのほかの  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{T}_2^+$  分子のそれとを区別することができない。

BO 近似の下では全エネルギーは  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{T}_2^+$  分子のポテンシャルの底になる。これらのカチオンは 1 電子系なので, 電子 - 電子相関は取り扱う必要がない。したがって, MO/HF 法による誤差は  $0.389 \text{ m}E_h$  でこれは EBF の不完全性によるものである。いいかえると,  $\text{H}_2^+$  分子の全エネルギーは  $10^{-5} E_h$  以下の誤差で求めることができ, その誤差は全体の 1% 以下である。

NBO 計算で得られるエネルギーには電子のエネルギーだけでなく, 原子核の運動

エネルギーも含まれる。原子核の運動エネルギーはゼロ点振動を反映し、 $H_2^+$ ,  $D_2^+$ ,  $T_2^+$  分子で全エネルギーが異なる。定性的にはこれらの全エネルギーの順序は、どの計算手法でも正しく得られている。しかしながら、計算精度は計算手法よりもむしろ NBF の質による。TRF-NOMO/HF 計算による誤差は TRC-NOMO/HF 計算による誤差の約 1/3 である。これは NBO において高精度にエネルギーを得るためには、並進と回転の運動を取り除くことが重要であるということを示している。TRF-NOMO/HF でも並進と回転は含まれているが、その影響は変分原理により取り除かれていることに注意されたい。ECG-NOMO/HF 計算、特に NBF に 3s3p3d 原始関数を用いた場合、非常に良い結果を得られた。その誤差は  $H_2^+$ ,  $D_2^+$ ,  $T_2^+$  分子でそれぞれ 2.461, 1.802, 1.498  $mE_h$  である。

次に原子核運動エネルギーについて議論を行う。この運動には並進・回転・振動が含まれる。基底状態では並進と回転の運動はゼロであるから、原子核運動エネルギーのほとんどはゼロ点振動によるものである。TRC-NOMO/HF 法では原子核運動エネルギーを NO の運動エネルギー成分の和として求めている。

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}^n &= \langle \Phi_0 | \hat{T}^n | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0^e(\mathbf{x}) \Phi_0^n(\mathbf{X}) | \hat{T}^n(\mathbf{R}) | \Phi_0^e(\mathbf{x}) \Phi_0^n(\mathbf{X}) \rangle \\ &= \sum_I^{\text{nuc}} \langle \phi_I^n | \hat{t}^n | \phi_I^n \rangle. \end{aligned} \quad (4.25)$$

TF-, TRF-NOMO/HF 法では、並進、あるいは並進と回転のエネルギーを変分的に求められた原子核運動エネルギーからのぞいている。すなわち、これらの原子核運動エネルギー成分は原子核運動演算子  $\hat{T}^n$  から式 (2.41), (2.44) から引くことで求められる。一方、ECG-NOMO/HF 法ではわずかに複雑な表式で求められる。

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}^n &= \langle \Phi_0 | \hat{T}^n | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0^e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \Phi_0^n(\mathbf{X}) | \hat{T}^n(\mathbf{R}) | \Phi_0^e(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \Phi_0^n(\mathbf{X}) \rangle \\ &= \sum_I^{\text{nuc}} \langle \phi_I^n | \hat{t}^n | \phi_I^n \rangle + \sum_P \sum_i^{\text{elec}} \langle \Phi_0^n | \langle \phi_i^e | \hat{t}_P^n | \phi_i^e \rangle_e - 2 \langle \phi_i^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_i^e \rangle_e \cdot \hat{\tau}_P^n | \Phi_0^n \rangle \\ &\quad - \sum_P \sum_{i,j}^{\text{elec}} \langle \Phi_0^n | (\langle \phi_i^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_i^e \rangle_e \cdot \langle \phi_j^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_j^e \rangle_e - \langle \phi_i^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_j^e \rangle_e \cdot \langle \phi_j^e | \hat{\tau}_P^n | \phi_i^e \rangle_e) | \Phi_0^n \rangle. \end{aligned} \quad (4.26)$$

式 (4.26) の最後の項は 1 電子系では消えることに注意されたい。

表 4.4 には式 (4.25), (4.26) で求めた原子核運動エネルギーを示している。参照として実験値と FICI 法で求めたゼロ点振動の結果も示した。FICI の結果は

$v = 0 \rightarrow 1$  と  $v = 1 \rightarrow 2$  の遷移エネルギーから求めた調和振動  $\omega_e$  と 1 次の非調和項  $\omega_e \chi_e$  を用いて計算した。括弧内には FICI との差を示している。全エネルギーの場合と同様に、ECG-NOMO 法の結果はほかの NOMO 法の結果に比べて改善している。NBF に (*nsnpnd*) 原始関数をもちいたとき、 $\text{H}_2^+$  分子では FICI との誤差は ECG-NOMO 法で  $-232.1 \text{ cm}^{-1}$  である。他の計算手法では TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 法では  $4112.7, 2835.6, 903.1 \text{ cm}^{-1}$  となった。ECG-NOMO 法で得られたゼロ点振動は FICI の結果を下回った。

ここで基底関数依存性を議論する必要がある。NBF を (*ns*), (*nsnp*), (*nsnpnd*) と変化させていくと、すべての方法でゼロ点振動数が減少していく。最終的に TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF ではゼロ点振動数を過大評価する。一方、ECG-NOMO 法による過小評価の度合いは大きくなっている。この原因を明らかにするのは困難であるが、原子核間の交換・相関効果を無視した独立粒子近似のために、NBF の収束が好ましくない振る舞いをしていると推定される。

次に平均構造に関して議論する。表 4.5 に  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{T}_2^+$  分子の平均構造を示した。FICI 法との誤差を括弧内に示している。非調和性のために平均構造は  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{T}_2^+$  の順に短くなる。この傾向は表中のすべての手法で再現することができた。通常の NOMO 法の中では TRC-NOMO 法により得られた平均構造が最も長く、TF-NOMO 法がその次である。これは原子核運動エネルギーに関係がある。TRC-, TF-NOMO 法では原子核運動エネルギーを過大評価してしまうために、ゼロ点振動が大きくなる。その結果、平均構造も過大評価してしまう。一方、TRF-NOMO 法によって得られる平均構造は  $0.01 \text{ \AA}$  以下の誤差と非常に良い精度で求められている。ECG-NOMO 法でも平均構造は誤差  $0.01 \text{ \AA}$  で TRF-NOMO 法と同様によい結果が得られた。

最後に TRC-NOMO 法と ECG-NOMO 法で得られた原子核の波動関数を比較する。図 4.3 はそれぞれの手法で求めた原子核密度の空間分布を示している。TRC-NOMO/HF 法で得られた原子核密度は ECG-NOMO/HF 法で得られたそれよりも非常に縮んでいる。TRC-NOMO/HF 計算では、原子核は電子が作る平均場にさらされる。電子もまた平均場の影響を受けている。電子・原子核波動関数の主な成分は s 関数であるから、平均場は軌道中心の周りで強くなる。その結果、原子核の波動関数は軌道中心の周りに縮む。ECG-NOMO/HF 計算では電子は原子核の運動に追従する。軌道中心周辺に不自然な力は働かない。そのため、原子核

密度の分布は化学結合の強さに応じて決定される。

#### 4.4 結論

NBO 理論の取り扱いにおいて、核 - 電子相関を取り込むために ECG-NOMO 法の導出を行った。この理論は ECG 法と NOMO 法の混成手法である。ECG 法は電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核相関効果を取り込むことで、非常に高精度な結果を得ることができるものの、その計算コストは粒子数の階乗で増加してしまう。一方、NOMO 法の利点は電子 - 電子、核 - 電子、核 - 核相互作用の平均場を用いることで、計算コストが低くなることである。ECG-NOMO 法はこの両者の利点を取り入れた手法である。

ECG-NOMO 法を量子化学計算パッケージである GAMESS に実装した。数値検証として  $\text{H-Ne}^{9+}$  の水素様原子、水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  とその同位体の計算を行った。水素様原子に関しては厳密解と  $1 \text{ mE}_h$  以下の誤差で全エネルギーを求めることに成功した。たとえば水素原子の場合は、その誤差は  $6 \mu\text{E}_h$  程度であり、MO 法による誤差と同程度である。このことから、この誤差は EBF の不完全性によるものであり、ECG-NOMO 法が核 - 電子相関を完全に考慮できていることが示された。水素分子イオンでは全エネルギー、平均核間距離、ゼロ点振動数を求め、従来の NOMO 法と結果を比較した。結合長は ECG-NOMO 法と NOMO 法で大きな差はなかったが、全エネルギーとゼロ点振動数に関しては大きな改善がみられた。 $\text{H}_2^+$  の原子核密度を NOMO/HF 法で求めると、分子振動に比べて非常に縮んだ形になる。一方、ECG-NOMO/HF 法で得られたものは妥当な広がりを示した。したがって、本手法は高精度な NBO 理論として広く利用できると考えられる。

本手法の他研究との関係は以下のとおりである。Takatsuka と Ten-no は 2 次の多体摂動論を用いて、ポジトロンと電子の相互作用を調査した [19]。彼らは完全基底による効果を取り込むために、explicitly correlated geminals のテクニックを利用した [20]。この方法の表式で現れる 3 体積分計算手法が Ten-no によって提案され [21]、resolution-of-identity [22] を用いることで高速化を行った。Hammes-Schiffer らは NOMO 法と等価である NEO 法を基にし、HF レベルであらわに核 - 電子相関を取り込んだ NEO-XCHF を開発した [23, 24]。この理論では NEO/HF 波動関数に Gauss 型の geminal 関数を掛ける。 $\text{X}^+[\text{H}]$  と  $[\text{He-H-He}]^+$  に対する数

値検証は、非常に精度のよいものであった。しかしながら、現在この手法では量子論的に取り扱える原子核は 1 つだけである。3 体積分が必要なことが、geminal のアプローチにとって障害となっているのであろう。

ECG-NOMO 計算では、多電子系を計算するのに最大で 4 核 2 電子積分を計算する必要がある。この積分を計算する直接的な手法はまだ報告されていない。しかし、ECG 法に対して適用されている手法 [25] が参考になるかもしれない。今後、この積分に対する計算手法を開発する必要がある。

#### 補遺：NOMO/GCM 法との関連

第 3 章で示した GCM は構造の組として波動関数を表現したが、つまり原子核座標の組を意味している。また GCM 波動関数に対して、積分表式を用いると以下のように表される。

$$\Psi_{\text{GCM}} = \int d\kappa C(\kappa)\Phi(\kappa). \quad (4.27)$$

これらから GCM 波動関数はちょうど ECG-NOMO 電子波動関数の形となる。したがって、NOMO/GCM 法では ECG-NOMO 法により得られた核 - 電子相関の一部を考慮できていると考えられる。また同時に、電子 - 電子、核 - 核相関も取り込むことができています。しかし NOMO/GCM 法では NOMO 法により求められた非物理的に収縮した波動関数を参照としているため、ややその効率は悪くなっていると考えられる。十分な数の波動関数を用い、参照する波動関数をよいものにすれば、NOMO/GCM 法でも ECG-NOMO 法と同等の結果を得ることが期待できる。

#### 第 4 章の参考文献

- [1] P. M. Kozlowski, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 6681.
- [2] P. M. Kozlowski, L. Adamowicz, *Phys. Rev. A* **48** (1993) 1903.
- [3] S. Bubin, L. Adamowicz, M. Molski, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 134310.
- [4] D. B. Kinghorn, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 7166.
- [5] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 437.
- [6] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 118.
- [7] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **86** (2002) 511.
- [8] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1119.
- [9] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 164101.
- [10] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 237102.
- [11] K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 72.
- [12] M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 194110.
- [13] K. Miyamoto, M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2** (2006) 1544.
- [14] M. Hoshino, Y. Tsukamoto, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2575.
- [15] H. Nakai, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, M. Hoshino, *Mol. Phys.* **105** (2007) 2649.
- [16] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2849.
- [17] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [18] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 2975.
- [19] A. Takatsuka, S. Ten-no, *Bull. Korean Chem. Soc.* **24** (2003) 859.
- [20] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **330** (2000) 169.
- [21] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **330** (2000) 175.
- [22] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1995.

- [23] C. Swalina, M. V. Pak, A. Chakraborty, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 9983.
- [24] A. Chakraborty, M. V. Pak, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 014101.
- [25] S. Bubin, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 224317.
- [26] A. Ishikawa, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 124103.
- [27] Y. Hijikata, H. Nakashima, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 024102.
- [28] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, (data prepared by J. W. Gallagher and R. D. Johnson, III) in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved May 27, 2012).



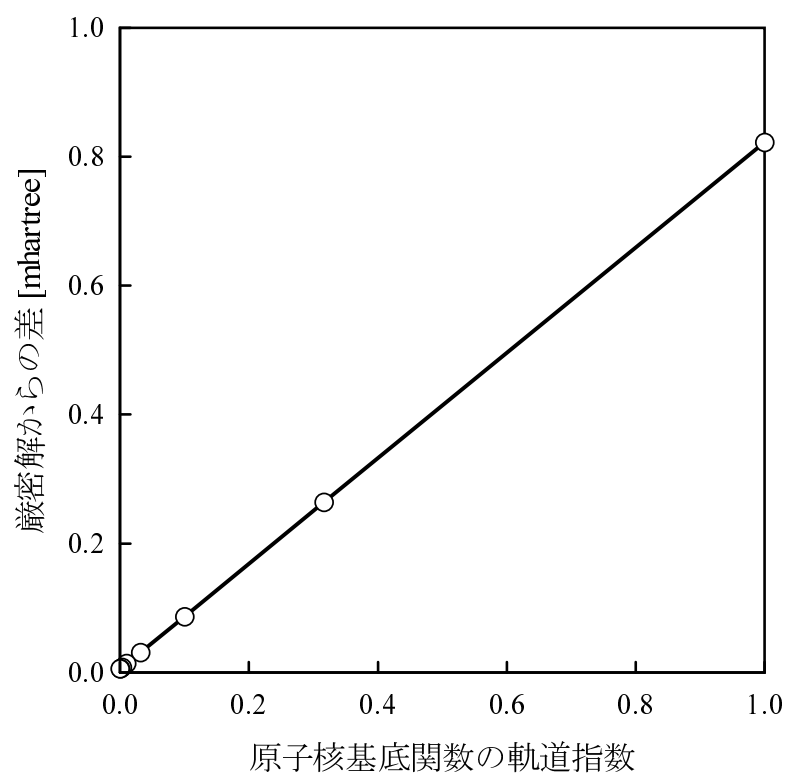


図 4.1 ECG-NOMO/HF 法を用いて計算された H 原子の全エネルギーの NBF 依存性

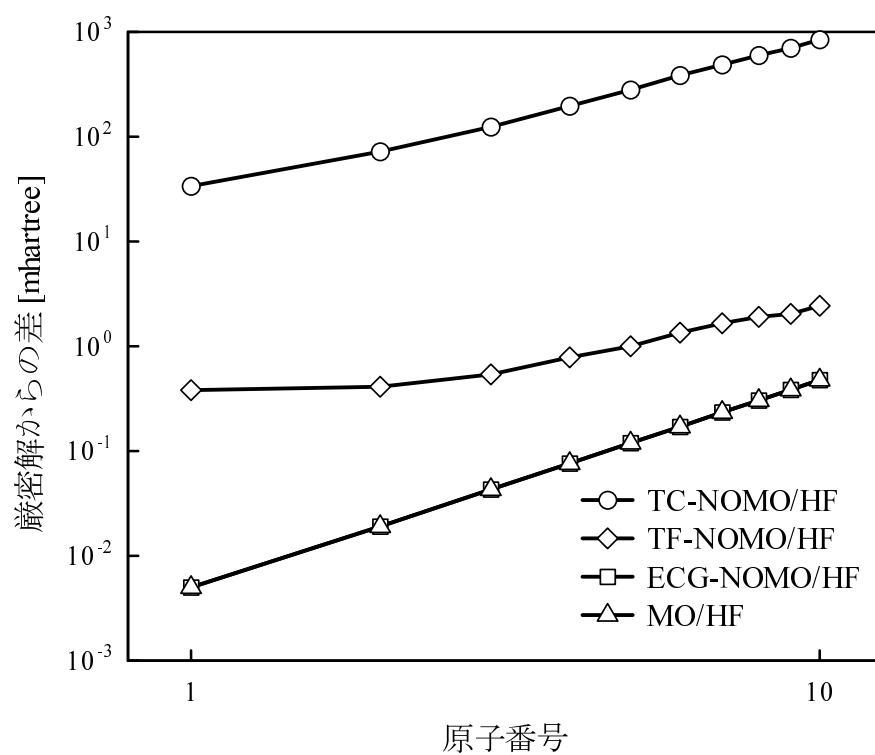
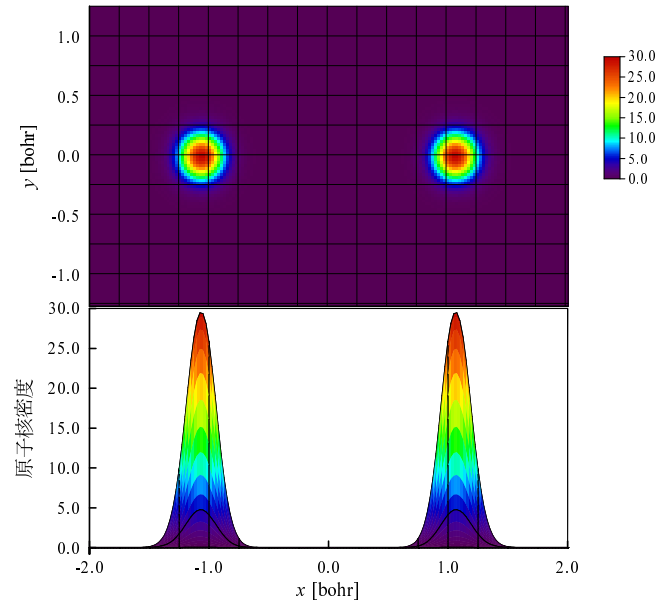
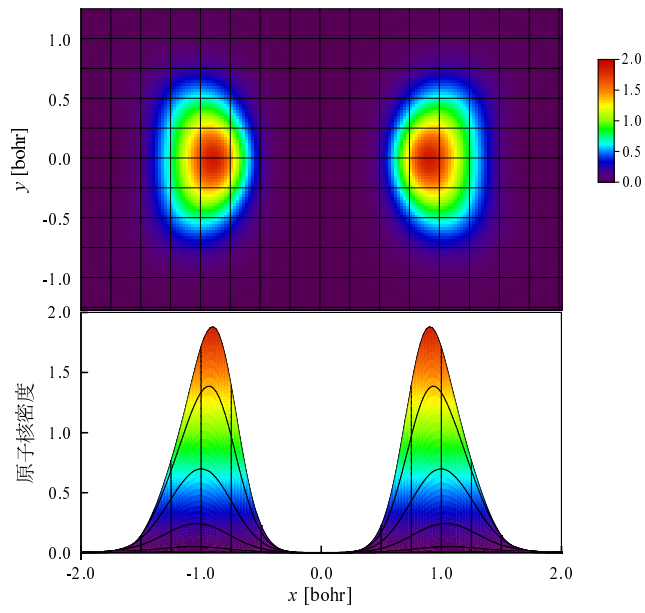


図 4.2 MO/HF , TC-, TF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF 法を用いて計算された水素様原子の全エネルギーの厳密解との差



(a) TRC-NOMO



(b) ECG-NOMO

図 4.3 TRC-NOMO/HF (a) ,ECG-NOMO/HF (b) を用いて計算された  $\text{H}_2^+$  分子の原子核密度

表 4.1 H, D, T 原子の NBF の軌道指数

	NOMO	ECG-NOMO
H	90.8105	
	28.7168	
	9.0810	9.0810
	2.8717	2.8717
	0.9081	0.9081
D	181.5308	
	57.4051	
	18.1531	18.1531
	5.7405	5.7405
	1.8153	1.8153
T	271.8608	
	85.9699	
	27.1861	27.1861
	8.5970	8.5970
	2.7186	2.7186

表 4.2 TC-, TF-NOMO/HF, MP2 と ECG-NOMO/HF を用いて計算された H 原子の全エネルギー [hartree]

計算手法		NBF	全エネルギー	
BO	Exact		-0.500000	
	MO/HF	-	-0.499995	( 0.005)
NBO	TC-NOMO/HF	9s	-0.465995	(33.733)
		9s9p	-0.466040	(33.688)
		9s9p9d	-0.466416	(33.312)
	TC-NOMO/MP2	9s	-0.466883	(32.845)
		9s9p	-0.477781	(21.947)
		9s9p9d	-0.478713	(21.015)
	TF-NOMO/HF	9s	-0.499344	( 0.384)
		9s9p	-0.499347	( 0.381)
		9s9p9d	-0.499348	( 0.380)
	TF-NOMO/MP2	9s	-0.499350	( 0.378)
		9s9p	-0.499655	( 0.073)
		9s9p9d	-0.499656	( 0.072)
	ECG-NOMO/HF	1s	-0.499722	( 0.006)
	Exact		-0.499728	

\* 括弧内には厳密解との差を示す [ $mE_h$ ]

表 4.3 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF を用いて計算された  $\text{H}_2^+$  分子とその同位体の全エネルギー [hartree]

	計算手法	基底関数	$\text{H}_2^+$	$\text{D}_2^+$	$\text{T}_2^+$
BO	MO/HF	cc-pVTZ	-0.602245 ( 0.389)		
	FICI <sup>a</sup>	26 <sup>b</sup>	-0.602634		
NBO	TRC-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	-0.547405 (49.734)	-0.562252 (36.537)	-0.569083 (30.423)
		5s5p/cc-pVTZ	-0.547454 (49.685)	-0.562276 (36.513)	-0.569100 (30.406)
		5s5p5d/cc-pVTZ	-0.547895 (49.244)	-0.562401 (36.388)	-0.569133 (30.373)
	TF-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	-0.562199 (34.940)	-0.572970 (25.819)	-0.578053 (21.453)
		5s5p/cc-pVTZ	-0.562221 (34.918)	-0.572992 (25.797)	-0.578074 (21.432)
		5s5p5d/cc-pVTZ	-0.562405 (34.734)	-0.573286 (25.503)	-0.578282 (21.224)
	TRF-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	-0.578056 (19.083)	-0.584994 (13.795)	-0.588023 (11.483)
		5s5p/cc-pVTZ	-0.578063 (19.076)	-0.584998 (13.791)	-0.588027 (11.479)
		5s5p5d/cc-pVTZ	-0.582775 (14.364)	-0.588355 (10.434)	-0.590881 ( 8.625)
	ECG-NOMO/HF	3s/cc-pVTZ	-0.593414 ( 3.725)	-0.596065 ( 2.724)	-0.597235 ( 2.271)
		3s3p/cc-pVTZ	-0.593755 ( 3.384)	-0.596459 ( 2.330)	-0.597565 ( 1.941)
		3s3p3d/cc-pVTZ	-0.594678 ( 2.461)	-0.596987 ( 1.802)	-0.598008 ( 1.498)
	ECG <sup>c</sup>	64 <sup>b</sup>	-0.597139 ( 0.000)		
	FICI <sup>d</sup>	83 <sup>b</sup>	-0.597139	-0.598789	-0.599506

\* 括弧内には厳密解との差を示す [m $E_h$ ]

<sup>a</sup> 文献 [26]

<sup>b</sup>  $\mu E_h$  まで収束するのに必要な基底関数の数

<sup>c</sup> 文献 [4]

<sup>d</sup> 文献 [27]

表 4.4 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF を用いて計算された  $\text{H}_2^+$  分子とその同位体のゼロ点振動エネルギー  $[\text{cm}^{-1}]$

計算手法	基底関数	$\text{H}_2^+$	$\text{D}_2^+$	$\text{T}_2^+$
TRC-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	5209.0	3885.1	(3072.3)
	5s5p/cc-pVTZ	5203.7	3887.9	(3075.1)
	5s5p5d/cc-pVTZ	5256.0	3976.0	(3163.2)
TF-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	4119.1	2995.3	(2182.5)
	5s5p/cc-pVTZ	4112.5	2991.9	(2179.1)
	5s5p5d/cc-pVTZ	3978.8	2960.8	(2148.0)
TRF-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	2392.5	1793.6	(980.8)
	5s5p/cc-pVTZ	2393.9	1793.7	(980.9)
	5s5p5d/cc-pVTZ	2046.3	1420.6	(607.8)
ECG-NOMO/HF	3s/cc-pVTZ	1072.9	788.1	(-24.7)
	3s3p/cc-pVTZ	992.5	675.4	(-137.4)
	3s3p3d/cc-pVTZ	911.1	617.3	(-195.5)
FICI <sup>a</sup>	83 <sup>b</sup>	1143.3	812.8	665.6
Exptl. <sup>c</sup>		1143.3		662.5

\* 括弧内には厳密解との差を示す  $[\text{cm}^{-1}]$

<sup>a</sup> 文献 [27], FICI からゼロ点振動を見積もる手続きは本文中に記載

<sup>b</sup>  $\mu E_h$  まで収束するのに必要な基底関数の数

<sup>c</sup> 文献 [28]

表 4.5 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF を用いて計算された  $\text{H}_2^+$  分子とその同位体の平均核間距離 [ $\text{\AA}$ ]

計算手法	基底関数	$\text{H}_2^+$	$\text{D}_2^+$	$\text{T}_2^+$
TRC-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	1.136 ( 0.043)	1.113 ( 0.031)	1.101 ( 0.024)
	5s5p/cc-pVTZ	1.135 ( 0.043)	1.112 ( 0.031)	1.101 ( 0.024)
	5s5p5d/cc-pVTZ	1.132 ( 0.040)	1.110 ( 0.028)	1.100 ( 0.023)
TF-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	1.110 ( 0.018)	1.096 ( 0.014)	1.089 ( 0.012)
	5s5p/cc-pVTZ	1.110 ( 0.018)	1.095 ( 0.014)	1.089 ( 0.012)
	5s5p5d/cc-pVTZ	1.110 ( 0.018)	1.095 ( 0.013)	1.088 ( 0.011)
TRF-NOMO/HF	5s/cc-pVTZ	1.090 (-0.002)	1.079 (-0.002)	1.075 (-0.003)
	5s5p/cc-pVTZ	1.089 (-0.003)	1.079 (-0.003)	1.074 (-0.003)
	5s5p5d/cc-pVTZ	1.087 (-0.005)	1.079 (-0.003)	1.074 (-0.003)
ECG-NOMO/HF	3s/cc-pVTZ	1.122 ( 0.030)	1.101 ( 0.019)	1.096 ( 0.019)
	3s3p/cc-pVTZ	1.126 ( 0.034)	1.107 ( 0.025)	1.098 ( 0.021)
	3s3p3d/cc-pVTZ	1.080 (-0.012)	1.071 (-0.011)	1.065 (-0.012)
FICI <sup>a</sup>	83 <sup>b</sup>	1.092	1.082	1.077

\* 括弧内には厳密解との差を示す [ $\text{\AA}$ ]

<sup>a</sup> 文献 [27]

<sup>b</sup>  $\mu E_h$  まで収束するのに必要な基底関数の数



## 第 5 章 あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発： 2 電子積分手法

### 5.1 序

当研究室で開発されてきた NOMO 法 [1–12] は，GTF を基底関数に用いているために，分子積分はこれまでに開発されてきた効率のよい ERI 計算手法が適用可能である [13–16]。それに対して，ECG-NOMO 法 [17] では，第 4 章の式 (4.5) に示すように ECG 基底関数の線形結合で分子軌道を記述するために，特有の積分が現れ，このような効率的な ERI 求積法の利用は困難である。原子の場合には並進不変性のために，ECG-NOMO/HF 計算に必要な積分は通常の積分のみである。たとえば重なり積分では以下ようになる。

$$\int dx_p (x_p - X_P)^{l_s^e} (x_p - X_P)^{l_t^e} \exp[-\alpha_s^e (x_p - X_P)^2 - \alpha_t^e (x_p - X_P)^2] \\ = \text{constant.} \quad (5.1)$$

しかし，ECG-NOMO 法を多原子分子に適用するとき，電子と原子核の座標を含んだ新たな形の積分を行う必要がある。以下に示すような内部座標で表現された積分は解析的に求めることは可能であるが，デカルト座標系で適用できる効率的な積分アルゴリズムを適用することができない。

$$\int dx_p (x_p - X_P)^{l_s^e} (x_p - X_Q)^{l_t^e} \exp[-\alpha_s^e (x_p - X_P)^2 - \alpha_t^e (x_p - X_Q)^2] \\ = V(X_P, X_Q). \quad (5.2)$$

内部座標を積分するための手法がこれまでにいくつか提案されている。Adamowicz らは複素 GTF を用いた ECG の積分を行うために，角運動量量子数  $l = 0, 1$  の場合に対して行列ベースの手法を開発した [18, 19]。Monkhorst らは角運動量量子数  $l = 0$  の場合に対して，相対座標で表された GTF を再帰的な手法で積分する方法を提案している [20]。これらのアルゴリズムは内部座標系を基準としているために，デカルト座標系に適用するのは困難である。最近，King らが Rys 求積法 [13] を基にして， $N$  電子積分の一般的な表式を示した [21]。この方法では基底関数として 1 粒子 GTF のみならず，geminal GTF を用いた場合にも適用が可能である。ECG-NOMO 法では 1 粒子 GTF を NBF，geminal GTF を EBF

と考えることができる。しかし，ここで示された表式は geminal 関数に多項式係数を含めることができないため，EBF として s 関数しか利用できず，一般的な系への適用はできない。

本章では ECG-NOMO 法特有に現れる ERI の解析的な求積法と，数値積分との混成的な求積法を示す。本章の構成は以下のとおりである。第 5.2 節では ECG-NOMO 法における ERI の積分手法について述べる。まず，理論の導出で必要となる定義を行う。次に，最も単純な s 関数のみで構成される ERI の解析積分手法に関して述べる。最後に，数値積分とこれまで開発されてきた効率的な解析積分を用いた混成手法の開発に関して述べる。第 5.3 節では数値検証を行う。第 5.4 節は結論である。

## 5.2 ECG-NOMO/HF の 2 電子積分手法

この節では式 (4.10) の第 3 項に現れる ERI の導出法を示す。ECG-NOMO 法の ERI は 2 電子と  $N$  原子核の座標に対して積分を行う必要があるため，通常の ERI (2e-ERI) と区別して  $Nn2e$ -ERI と呼ぶ。初めに，必要な定義と記法を導入することで  $Nn2e$ -ERI を変換する。次に，s 型の GTF のみを用いた場合の  $4n2e$ -ERI に関して解析的な積分手法を示す。最後に p 型や d 型などの高い角運動量量子数をもった  $2n2e$ -ERI に対して混成的な手法を示す。

### 5.2.1 $Nn2e$ -ERI の記法と変換

EBF に原子核の座標を含むため， $Nn2e$ -ERI は以下のように表される。

$$\langle \Phi_0^n | \langle \phi_i^e \phi_j^e | \phi_i^e \phi_j^e \rangle_e | \Phi_0^n \rangle = \sum_{\mu_P \nu_P} \sum_{\mu \nu \lambda \sigma} P_{\mu_P \nu_P}^n P_{\mu \nu}^e P_{\lambda \sigma}^e \langle \chi_{\mu_P}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_P}^n \rangle. \quad (5.3)$$

ここで， $P^e$  は電子密度行列である。 $\chi_{\mu_P}^n$ ， $P_{\mu_P \nu_P}^n$  はそれぞれ原子核の AO と原子核密度の積であり，

$$\chi_{\mu_P}^n = \chi_{\mu_I}^n \chi_{\mu_J}^n \cdots \chi_{\mu_K}^n, \quad (5.4)$$

$$P_{\mu_P \nu_P}^n = P_{\mu_I \nu_I}^n P_{\mu_J \nu_J}^n \cdots P_{\mu_K \nu_K}^n \quad (5.5)$$

のように表される。 $\chi_\mu^e$  はただ 1 つの原子核座標のみを含むことに注意されたい。  
ここで、式 (5.3) を AO ベースで書き表すと、

$$V = \langle \chi_{\mu_P}^n | \langle \chi_\mu^e \chi_\lambda^e | \chi_\nu^e \chi_\sigma^e \rangle | \chi_{\nu_P}^n \rangle \quad (5.6)$$

と表される。4 つの EBF で構成される  $Nn2e$ -ERI は、高々 4 つの原子核座標しか含まないので、2 電子 4 原子核積分、つまり  $4n2e$ -ERI を求めればよい。式 (5.6) で表される  $4n2e$ -ERI は 7 つのタイプに分けられる。EBF  $\{\chi_\mu^e, \chi_\nu^e, \chi_\lambda^e, \chi_\sigma^e\}$  がそれぞれ  $I, J, K, L$  の原子核座標を含むとき、この積分を “ $IJKL$ ” タイプとする。この命名規則に従えば、 $4n2e$ -ERI には  $IIII, IIJJ, IJJJ, IJII, IIJK, IJIK, IJKL$  タイプが存在する。

簡単のため、これ以降は展開係数と規格化定数を省略する。さらに積分  $V$  を以下のように表す。

$$V = 2\pi^{-1/2} \int_0^\infty du V_x(u) V_y(u) V_z(u). \quad (5.7)$$

ここでクーロン演算子にラプラス変換

$$\frac{1}{r_{12}} = 2\pi^{-1/2} \int_0^\infty du \exp[-u^2(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2] \quad (5.8)$$

を用いた。式 (5.6) の  $x$  成分  $V_x$  は、 $IJKL$  タイプでは以下のように定義される。

$$V_x = \int \cdots \int dx_1 dx_2 dX_I dX_J dX_K dX_L P_x \exp[-G_x]. \quad (5.9)$$

ここで

$$P_x = (x_1 - X_I)^{l_\mu^e} (x_1 - X_J)^{l_\nu^e} (x_2 - X_K)^{l_\lambda^e} (x_2 - X_L)^{l_\sigma^e} \prod_P^{I,J,K,L} (X_P - X_P^0)^{l_P^n}, \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} G_x = & \alpha_\mu^e (x_1 - X_I)^2 + \alpha_\nu^e (x_1 - X_J)^2 + \alpha_\lambda^e (x_2 - X_K)^2 + \alpha_\sigma^e (x_2 - X_L)^2 \\ & + u^2 (x_1 - x_2)^2 + \sum_P^{I,J,K,L} \gamma_P^n (X_P - X_P^0)^2, \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\gamma_P^n = \alpha_{\mu_P}^n + \alpha_{\nu_P}^n, \quad (5.12)$$

$$l_P^n = l_{\mu_P}^n + l_{\nu_P}^n. \quad (5.13)$$

$l_{\mu P}^n, \alpha_{\mu P}^n, X_P^0$  は原子核  $P$  の角運動量量子数, 軌道指数, 基底関数中心である。式 (5.9) を積分するために, 指数の変換を行う。平方完成を用いることで, すべてのタイプの積分の指数は以下のように書き表せる。

$$G_x = \zeta'_1(x_1 - x'_1)^2 + \zeta'_2(x_2 - x'_2)^2 + \sum_P^{I,J,K,L} \zeta'_P(X_P - X'_P)^2 + Q_x. \quad (5.14)$$

ここで  $\{\zeta'_1, \zeta'_2, \zeta'_P\}$  と  $\{x'_1, x'_2, x'_P\}$  は 1 番目の電子, 2 番目の電子, 原子核  $P$  に対する, 新しく定義された軌道指数と基底関数中心である。一般的に  $Q_x$  は

$$Q_x = \frac{c_x u^2 + d_x}{a u^2 + b} \quad (5.15)$$

と表される。 $a, b, c_x, d_x$  は定数で,  $c_x, d_x$  は基底関数中心  $X_I^0, X_J^0, X_K^0, X_L^0$  を含む。この導出の詳細は補遺を参照されたい。

EBF に 4 つよりも少ない種類の原子核しか含まれなかった場合, 積分は簡単になる。たとえば,  $IIJK$  タイプの場合, 式 (5.14) は

$$G_x = \zeta'_1(x_1 - x'_1)^2 + \zeta'_2(x_2 - x'_2)^2 + \sum_P^{I,J,K} \zeta'_P(X_P - X'_P)^2 + Q_x \quad (5.16)$$

となり, 電子と 3 つの原子核座標に関してのみ積分を行えばよい。 $IIII$  タイプの積分が 2e-ERI と同様の手法で求めることが可能なことに注意されたい。なぜなら 1 つの原子核しか含まないこの積分は, 原子の積分と同様に考えることができるからである。

### 5.2.2 s 型 GTF のみの場合の解析的積分手法

s 型 GTF のみを用いた場合, つまり式 (5.9) において  $P_x = 1$  とした場合には, 以下のように解析的積分が可能である。

$$\begin{aligned} V_x &= \left( \frac{\pi^6}{\zeta'_1 \zeta'_2 \zeta'_I \zeta'_J \zeta'_K \zeta'_L} \right)^{1/2} \exp[-Q_x] \\ &= (\pi^4)^{1/2} \cdot \pi (a u^2 + b)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{c_x u^2 + d_x}{a u^2 + b} \right]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

これから，式 (5.6) は以下のように求められる。

$$\begin{aligned} V &= V_x V_y V_z = (\pi^4)^{3/2} \cdot 2\pi^{5/2} \int_0^\infty du (au^2 + b)^{-3/2} \exp \left[ -\frac{cu^2 + d}{au^2 + b} \right] \\ &= (\pi^4)^{3/2} \cdot 2\pi^{5/2} \frac{1}{\sqrt{ab}} \exp \left[ -\frac{d}{b} \right] F_0 \left( -\frac{bc - ad}{ab} \right). \end{aligned} \quad (5.18)$$

ここで， $F_0(t)$  は以下のように表される。

$$F_0(t) = t^{-1/2} \int_0^{t^{1/2}} dy e^{-y^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{t} \right)^{1/2} \operatorname{erf}(t^{1/2}). \quad (5.19)$$

したがって， $F_0(t)$  を除いては，4n2e-ERI を解析的に積分することが可能である。

### 5.2.3 一般的な方法

p 型や d 型 GTF を用いた場合に対して，解析積分と数値積分を組み合わせた混成手法を提案する。原子核座標を含むために従来の高速な解析積分の利用が困難であるため，この混成手法は重要である。ここで，原子核の座標を積分するのに Gauss-Hermite 求積法 [22] を用いる。Gauss-Hermite 求積法は

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \exp[-x^2] \approx \sum_i^M w_i f(\xi_i) \quad (5.20)$$

で表され， $w_i$ ， $\xi_i$  はそれぞれ重み関数と求積点である。 $f(x)$  が多項式であるとき，式 (5.20) は十分な求積点を用いることで，完全に成り立つ。このとき必要な最小の点数は多項式の次数により決定される。 $f(x)$  が  $n$  次多項式であるとき，最小の点数  $M_{\min}$  は

$$M_{\min} = \left[ \frac{n}{2} \right] + 1 \quad (5.21)$$

となる。Gauss-Hermite 求積法を利用すると，原子核座標は求積点の定数座標とみなせる。そこで，電子座標  $x_1$ ， $x_2$  に対しては，Rys 求積法のような通常の効率的な積分手法を用いることができる。

積分の手続きに関して図 5.1 にまとめた。IIJJ タイプの積分に関して，式 (5.14) の  $X_J$  を以下の関係式を用いて  $\Xi_J$  に置換する。

$$X_J = \frac{\Xi_J}{\sqrt{\zeta'_J}} + X'_J \quad (5.22)$$

この置換により，原子核  $J$  の座標の積分に対して Gauss-Hermite 求積法が適用可能となる。積分の表式は以下のように変換される。

$$\begin{aligned}
& \int dX_J (x_2 - X_J)^{l_\lambda^e + l_\sigma^e} (X_J - X_J^0)^{l_J^n} \exp[-\zeta'_J (X_J - X'_J)^2] \\
&= \int \left( \frac{d\Xi_J}{\sqrt{\zeta'_J}} \right) \left[ x_2 - \left( \frac{\Xi_J}{\sqrt{\zeta'_J}} + X'_J \right) \right]^{l_\lambda^e + l_\sigma^e} \left[ \left( \frac{\Xi_J}{\sqrt{\zeta'_J}} + X'_J \right) - X_J^0 \right]^{l_J^n} \\
&\quad \times \exp[-\Xi_J^2] \\
&= \sum_{n_j}^{M_{\min}} \frac{w_{n_j}}{\sqrt{\zeta'_J}} (x_2 - X_J^C(n_j))^{l_\lambda^e + l_\sigma^e} (X_J^C(n_j) - X_J^0)^{l_J^n}. \tag{5.23}
\end{aligned}$$

ここで，

$$X_J^C(n_j) = \frac{\xi_{n_j}}{\sqrt{\zeta'_J}} + X'_J \tag{5.24}$$

で， $w_{n_j}$  と  $\xi_{n_j}$  は  $n_j$  番目の重み関数と求積点である。次に  $X_J$  と同様にして  $X_I$  を  $\Xi_I$  に置換する。 $X'_I$  には  $X_J$  が含まれることに注意されたい（補遺参照）。したがって，

$$\begin{aligned}
& \int dX_I (x_1 - X_I)^{l_\mu^e + l_\nu^e} (X_I - X_I^0)^{l_I^n} \exp[-\zeta'_I (X_I - X'_I)^2] \\
&= \sum_{n_i}^{M_{\min}} \frac{w_{n_i}}{\sqrt{\zeta'_I}} (x_1 - X_I^C(n_i, n_j))^{l_\mu^e + l_\nu^e} (X_I^C(n_i, n_j) - X_I^0)^{l_I^n}. \tag{5.25}
\end{aligned}$$

ここで，

$$X_I^C(n_i, n_j) = \frac{\xi_{n_i}}{\sqrt{\zeta'_I}} + X'_I(X_J(n_j)) \tag{5.26}$$

である。すべての求積点の和を取ることで， $IIJJ$  タイプの積分を求めることが可能である。

$$V_x = \sum_{n_i, n_j}^{M_{\min}} \frac{w_{n_i} w_{n_j}}{\sqrt{\zeta'_I \zeta'_J}} (X_I^C(n_i, n_j) - X_I^0)^{l_I^n} (X_J^C(n_j) - X_J^0)^{l_J^n} V'_x(n_i, n_j). \tag{5.27}$$

ここで,  $V'_x$  は以下のように定義される。

$$V'_x(n_i, n_j) = \iint dx_1 dx_2 P'_x(n_i, n_j) \exp[-G'_x(n_i, n_j)], \quad (5.28)$$

$$P'_x(n_i, n_j) = (x_1 - X_I^C(n_i, n_j))^{l_\mu^e + l_\nu^e} (x_2 - X_J^C(n_j))^{l_\lambda^e + l_\sigma^e}, \quad (5.29)$$

$$G'_x(n_i, n_j) = \zeta'_1(x_1 - x'_1(n_i, n_j))^2 + \zeta'_2(x_2 - x'_2(n_j))^2. \quad (5.30)$$

2e-ERI の指数は

$$\begin{aligned} & -(\alpha_\mu^e + \alpha_\nu^e)(x_1 - X_I)^2 - (\alpha_\lambda^e + \alpha_\sigma^e)(x_2 - X_J)^2 - u^2(x_1 - x_2)^2 \\ & = -\zeta'_1(x_1 - x'_1)^2 - \zeta'_2(x_2 - x'_2)^2 - \Gamma_x \end{aligned} \quad (5.31)$$

となり,  $V'_x$  の指数と異なっている。そこで,  $V'_x$  を以下のように変形する。

$$\begin{aligned} V''_x(n_i, n_j) &= V'_x(n_i, n_j) \exp[-\Gamma_x(n_i, n_j)] \\ &= \iint dx_1 dx_2 P'_x(n_i, n_j) \exp[-G''_x(n_i, n_j)]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

このとき,  $G''_x$  は

$$\begin{aligned} G''_x(n_i, n_j) &= -(\alpha_\mu^e + \alpha_\nu^e)(x_1 - X_I^C(n_i, n_j))^2 \\ &\quad - (\alpha_\lambda^e + \alpha_\sigma^e)(x_2 - X_J^C(n_j))^2 - u^2(x_1 - x_2)^2 \end{aligned} \quad (5.33)$$

となり, 2e-ERI の形式と同じであるため通常の積分手法で求めることが可能である。これにより, 2n2e-ERI の積分を求めることができる。3n2e-, 4n2e-ERI についても同様な手続きを行うことで積分を求めることが可能である。Nn2e-ERI は求積点で総和を取らなければならないため, 通常の 2e-ERI に比べ  $M_{\min}^N$  倍計算コストが大きくなる。ここに示したように, Nn2e-ERI は求めることは可能であるが, ECG-NOMO 法を一般的な系へと適用するためにはスクリーニングなどの手法を用いることで積分量を削減する必要がある。

### 5.3 結果と考察

本求積法の正当性と ECG-NOMO 法の数値検証のために, 水素分子  $H_2$  とその同位体  $D_2$ ,  $T_2$ ,  $DH$ ,  $HT$ ,  $DT$  分子の計算を行った。比較のために TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF 計算も行った。EBF には Dunning の cc-pVTZ [23] を用いた。

NBF には NOMO 法では (5s5p5d) 原始関数を用い、軌道指数は even-tempered scheme [24] で 2154.0–215400.0  $\text{cm}^{-1}$  に対応した振動数を用いて決定した。ECG-NOMO 法では (3s3p3d) 原始関数を用いた。軌道指数は (1s1p1d) 基底関数で  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  分子の ECG-NOMO/HF 計算を行い、軌道指数を最適化した後  $1/\sqrt{10}$  と  $\sqrt{10}$  をかけることで残りの指数を決定した。これにより triple- $\zeta$  相当の基底関数としている。NBF の軌道指数は表 5.1 に示している。NBF と EBF の基底関数中心は TRC-, TF-, TRF-NOMO 法では解析的勾配法 [10] により最適化した。ECG-NOMO/HF における NBF の基底関数中心は MO/HF で最適化した構造を用いた。すべての NOMO 計算は量子化学計算パッケージ GAMESS に実装した。

まず初めに ECG-NOMO 理論の計算精度を検証する。表 5.2 には TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF 法により求めた、 $\text{H}_2$  分子とその同位体の基底状態の全エネルギーを示している。NOMO の枠組みで ECG 基底関数を用いることにより、TRF-NOMO/HF に比べて 6–8  $mE_h$  低いエネルギーを ECG-NOMO/HF では得ることに成功した。核 - 電子相関を効率的に取り込むことにより、並進と回転の運動をハミルトニアンは含んでいるにも関わらず、それらの高いエネルギー準位すなわち励起状態は除かれているように見える。

表 5.3 には通常の NOMO/HF と ECG-NOMO/HF から求めた原子核の運動エネルギーから得られるゼロ点エネルギーを示している。TRC-NOMO/HF 法では原子核運動エネルギーを NO の運動エネルギー成分の和として求めている。

$$E_{\text{kin}}^{\text{n}} = \sum_I^{\text{nuc}} \langle \phi_I^{\text{n}} | \hat{t}^{\text{n}} | \phi_I^{\text{n}} \rangle. \quad (5.34)$$

TF-, TRF-NOMO/HF 法では、並進、あるいは並進と回転のエネルギーを変分的に求められた原子核運動エネルギーからのぞいている。ECG-NOMO/HF 法では

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}^{\text{n}} = & \sum_I^{\text{nuc}} \langle \phi_I^{\text{n}} | \hat{t}^{\text{n}} | \phi_I^{\text{n}} \rangle + \sum_P \sum_i^{\text{elec}} \langle \Phi_0^{\text{n}} | \langle \phi_i^{\text{e}} | \hat{t}_P^{\text{n}} | \phi_i^{\text{e}} \rangle_{\text{e}} - 2 \langle \phi_i^{\text{e}} | \hat{\tau}_P^{\text{n}} | \phi_i^{\text{e}} \rangle_{\text{e}} \cdot \hat{\tau}_P^{\text{n}} | \Phi_0^{\text{n}} \rangle \\ & - \sum_P \sum_{i,j}^{\text{elec}} \langle \Phi_0^{\text{n}} | (\langle \phi_i^{\text{e}} | \hat{\tau}_P^{\text{n}} | \phi_i^{\text{e}} \rangle_{\text{e}} \cdot \langle \phi_j^{\text{e}} | \hat{\tau}_P^{\text{n}} | \phi_j^{\text{e}} \rangle_{\text{e}} - \langle \phi_i^{\text{e}} | \hat{\tau}_P^{\text{n}} | \phi_j^{\text{e}} \rangle_{\text{e}} \cdot \langle \phi_j^{\text{e}} | \hat{\tau}_P^{\text{n}} | \phi_i^{\text{e}} \rangle_{\text{e}}) | \Phi_0^{\text{n}} \rangle \end{aligned} \quad (5.35)$$

により求めた。括弧内には実験値からの差を示している。ECG-NOMO/HF 理論ではゼロ点エネルギーは一般的に改善していることが分かる。たとえば  $\text{H}_2$  分子



では TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF で得られた結果は、実験値に対して 6032.3, 3908.5, 961.6  $\text{cm}^{-1}$  の誤差があるのに対し、ECG-NOMO/HF 法で得られる結果はわずかに 123.5  $\text{cm}^{-1}$  の誤差であった。ECG-NOMO/HF 法を用いることで、 $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$ , DH, HT, DT のどの分子に対してもほかの NOMO/HF に比べてよい結果を得ることができた。この結果は ECG-NOMO/HF 法は NOMO/HF に比べ計算時間はかかるものの、原子核の量子効果を精度よく求めることができるということを示している。

最後に通常の NOMO 法と ECG-NOMO 法で得られた原子核波動関数を比較する。図 5.2 に  $\text{H}_2$  分子の空間分布を示した。 $x$  軸上に基底関数中心を配置している。この全原子核波動関数は並進・回転・振動のすべての運動を含んでいる。並進と回転の厳密な波動関数は平面波と質量中心周りの球面調和関数である。しかしながら、通常の NOMO 法、ECG-NOMO 法ともに局在化した GTF を NBF に用いている。したがって、並進と回転の運動を完全に表現するのは困難である。並進と回転の運動を記述するために、原子核密度は広がる傾向にある。

原子核の記述を決定する、ほかの重要な効果は原子核と電子のクーロン相互作用である。通常の NOMO/HF 法は平均場の核 - 電子相互作用で表される。この取り扱いでは電子が原子核の運動に追従するという核 - 電子相関効果を表現できない。原子核電子密度は電子、特に内殻電子が作る平均場にとらえられる。その結果、この効果は必要以上に原子核密度を収縮させる。

通常の NOMO/HF の原子核密度は上述した 2 つの効果のトレードオフにより決定されると考えられる。すなわち、並進・回転運動と平均場における核 - 電子相互作用である。TRC-NOMO/HF の原子核密度は球状に広がるが、TF-NOMO/HF では並進を記述する必要がないため原子核密度はより収縮する。さらに TRF-NOMO/HF では核 - 電子相互作用の平均場が支配的になり、非常に収縮する。ここで TRF-NOMO/HF の原子核波動関数は H-H 振動の方向にだけ広がっていることが分かる。

ECG-NOMO/HF の原子核密度は通常の NOMO/HF の結果と大きく異なり、分子軸の方向だけでなく、それに垂直な方向にも広がっている。ECG-NOMO/HF 法は核 - 電子相関効果を取り込んだことにより、もはや内殻電子による非物理的な力にとらわれない。この原子核密度の広がりには並進・回転運動によるものであると考えられる。表 5.2 に示すように、これらの運動は全エネルギーを増加させない。

結論として、ハミルトニアンから並進・回転運動を取り除いた通常の NOMO/HF は高精度にエネルギーを求めることには成功した。しかし、そのことにより原子核密度は悪いものとなった。逆に、ECG-NOMO/HF 法は全エネルギーと原子核密度の両方の記述を良くすることができた。

## 5.4 結論

本章では ECG-NOMO 法の ERI の積分手法に関して述べた。原子核座標を Gauss-Hermite 求積法を用いて数値積分することで、すべての積分は通常の 2 電子積分計算手法である Rys 求積法により計算できる。この積分手法により、ECG-NOMO 法は多電子系への適用が可能となった。

この積分手法は量子化学計算パッケージ GAMESS [25] に実装された。数値検証では水素分子とその同位体に対して ECG-NOMO/HF 法を適用した。得られたゼロ点振動エネルギーは従来の NOMO 法を用いて得られたものよりも、非常に良い精度であった。従来の NOMO 法で得られる  $H_2$  分子の原子核密度は、分子振動に比べ非常に局在化したものになる。特に TRF-NOMO/HF では並進と回転を除去したことにより、回転方向にも原子核密度は収縮する。TRF-NOMO/HF 法では全エネルギーは TRC-NOMO 法に比べ高精度に求められるものの、得られる原子核密度は非物理的な描像となる。それに対して、ECG-NOMO/HF で得られた原子核密度は妥当なものが得られる。

ECG-NOMO 理論では最大で 4 核 2 電子積分が必要となる。したがって、その積分数は通常の MO 法に比べ非常に多くなる。しかしながら、原子核の量子効果は非常に局在化しているので、スクリーニング手法を用いることで積分数を削減できると考えられる。

補遺：軌道指数の変換手順

$IIJJ$  タイプの ERI の指数は以下のように表される。

$$G_x = \alpha_1^e(x_1 - X_I)^2 + \alpha_2^e(x_2 - X_J)^2 + u^2(x_1 - x_2)^2 + \gamma_I^n(X_I - X_I^0)^2 + \gamma_J^n(X_J - X_J^0)^2 \quad (5.36)$$

ここで,  $\alpha_1^e = \alpha_\mu^e + \alpha_\nu^e$ ,  $\alpha_2^e = \alpha_\lambda^e + \alpha_\sigma^e$  である。式 (5.36) を  $x_1$  で積分するために, まず  $x_1$  に関する項を平方完成を用いて変換する。

$$\alpha_1^e(x_1 - X_I)^2 + u^2(x_1 - x_2)^2 = \zeta_1'(x_1 - x_1')^2 + Q_1 \quad (5.37)$$

$x_1'$  と  $\zeta_1'$  は変換により得られる新たな基底関数中心と軌道指数で

$$\zeta_1' = u^2 + \alpha_1^e \quad (5.38)$$

$$x_1' = \frac{u^2 x_2 + \alpha_1^e X_I}{u^2 + \alpha_1^e} \quad (5.39)$$

$$Q_1 = \frac{u^2 \alpha_1^e}{u^2 + \alpha_1^e} (x_2 - X_I)^2 \quad (5.40)$$

と表される。次いで  $x_2$  で積分するために,  $x_2$  に関する項をまとめる。

$$\alpha_2^e(x_2 - X_J)^2 + \frac{u^2 \alpha_1^e}{u^2 + \alpha_1^e} (x_2 - X_I)^2 = \zeta_2'(x_2 - x_2')^2 + Q_2 \quad (5.41)$$

同様にしてすべての座標をまとめると, 式 (5.36) は次のようになる。

$$\begin{aligned} G_x = & \zeta_1'(x_1 - X_1')^2 + \zeta_2'(x_2 - X_2')^2 \\ & + \zeta_I'(X_I - X_I')^2 + \zeta_J'(X_J - X_J')^2 + Q_x \end{aligned} \quad (5.42)$$

ここで，各パラメータは以下ようになる。

$$\zeta'_2 = \frac{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e}{u^2 + \alpha_1^e} \quad (5.43)$$

$$x'_2 = \frac{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)u^2 X_I + \alpha_1^e \alpha_2^e X_J}{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e} \quad (5.44)$$

$$\zeta'_I = \frac{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n + u^2)}{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e} \quad (5.45)$$

$$X'_I = \frac{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n u^2 X_I^0 + \alpha_1^e \alpha_2^e (u^2 X_J + \gamma_I^n X_I^0)}{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n + u^2)} \quad (5.46)$$

$$\zeta'_J = \frac{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n \gamma_J^n u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n \gamma_J^n X_J^0 + (\gamma_I^n X_I^0 + \gamma_J^n X_J^0)u^2)}{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n + u^2)} \quad (5.47)$$

$$X'_J = \frac{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n \gamma_J^n u^2 X_J^0 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n \gamma_J^n X_J^0 + (\gamma_I^n X_I^0 + \gamma_J^n X_J^0)u^2)}{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n \gamma_J^n u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n \gamma_J^n + (\gamma_I^n + \gamma_J^n)u^2)} \quad (5.48)$$

$$Q_x = \frac{\alpha_1^e \alpha_2^e \gamma_I^n \gamma_J^n u^2 (X_I^0 - X_J^0)^2}{(\alpha_1^e + \alpha_2^e)\gamma_I^n \gamma_J^n u^2 + \alpha_1^e \alpha_2^e (\gamma_I^n \gamma_J^n + (\gamma_I^n + \gamma_J^n)u^2)} \quad (5.49)$$

ほかのタイプの ERI に対しても，式 (5.36) は同様の手続きにより式 (5.42) に変換できる。

## 第 5 章の参考文献

- [1] M. Tachikawa, K. Mori, H. Nakai, K. Iguchi, *Phys. Lett.* **290** (1998) 437.
- [2] H. Nakai, K. Sodeyama, M. Hoshino, *Chem. Phys. Lett.* **345** (2001) 118.
- [3] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **86** (2002) 511.
- [4] H. Nakai, K. Sodeyama, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 1119.
- [5] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 164101.
- [6] H. Nakai, M. Hoshino, K. Miyamoto, S. Hyodo, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 237102.
- [7] K. Sodeyama, K. Miyamoto, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **421** (2006) 72.
- [8] M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 194110.
- [9] K. Miyamoto, M. Hoshino, H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2** (2006) 1544.
- [10] M. Hoshino, Y. Tsukamoto, H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2575.
- [11] H. Nakai, Y. Ikabata, Y. Tsukamoto, Y. Imamura, K. Miyamoto, M. Hoshino, *Mol. Phys.* **105** (2007) 2649.
- [12] H. Nakai, *Int. J. Quant. Chem.* **107** (2007) 2849.
- [13] M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *Chem. Phys. Lett.* **65** (1976) 111.
- [14] L. E. McMurchie, E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.* **26** (1978) 218.
- [15] S. Obara, A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 3969.
- [16] S. Obara, A. Saika, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 1540.
- [17] M. Hoshino, H. Nishizawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 024111.
- [18] S. Bubin, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 224317.
- [19] S. Bubin, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 114107.
- [20] F. E. Harris, H. Monkhorst, *Int. J. Quant. Chem.* **106** (2006) 54.
- [21] A. Komornicki, H. F. King, *J. Chem. Phys.* **134** (2011) 244115.
- [22] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, NewYork, 1965.

- [23] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [24] R. D. Bardo, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 918.
- [25] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.
- [26] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, (data prepared by J. W. Gallagher and R. D. Johnson, III) in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved May 27, 2012).

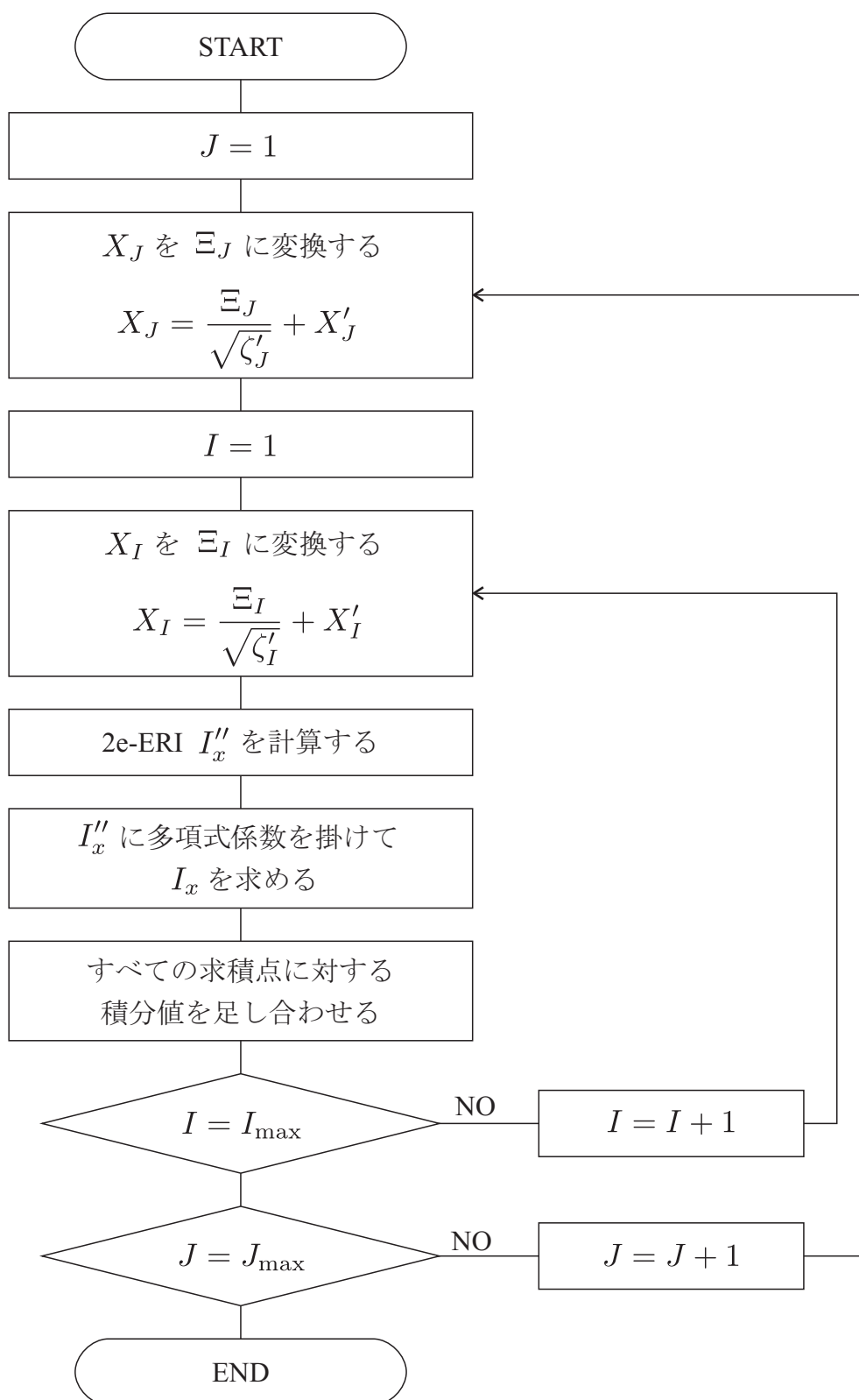
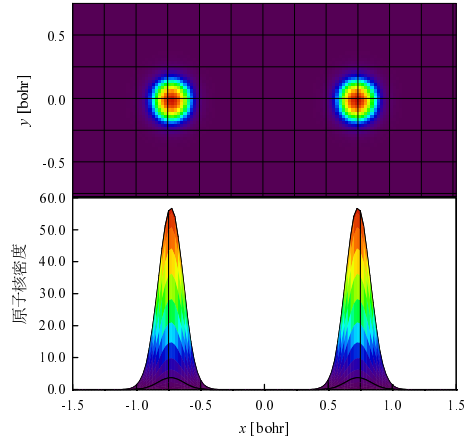
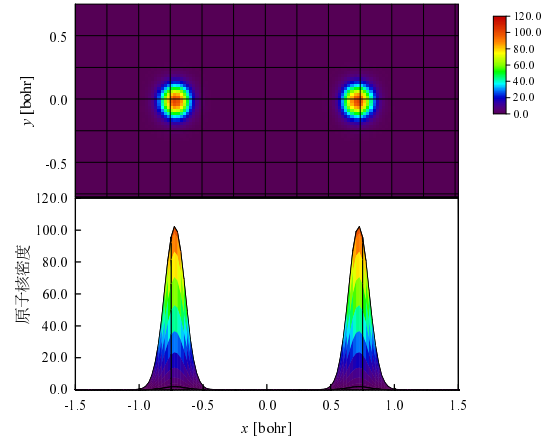


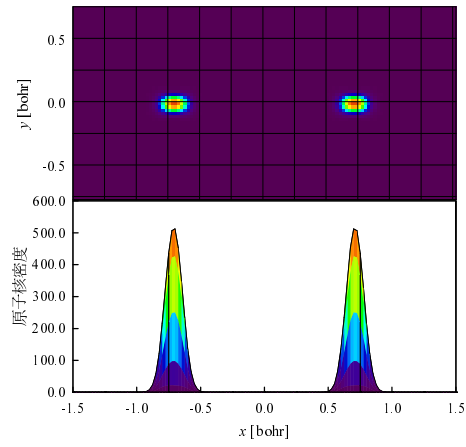
図 5.1 積分を行うためのフローチャート



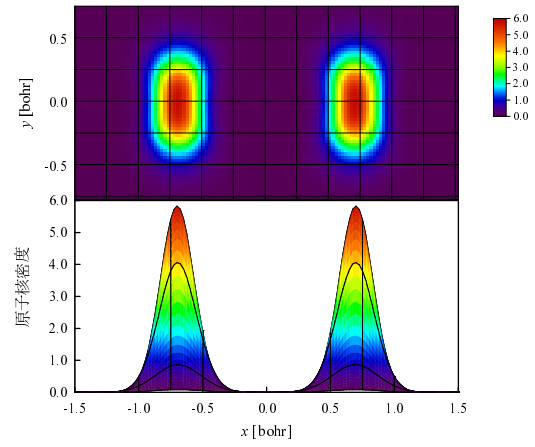
(a) TRC-NOMO



(b) TF-NOMO



(c) TRF-NOMO



(d) ECG-NOMO

図 5.2 TRC-NOMO/HF (a), TF-NOMO/HF (b), TRF-NOMO/HF (c), ECG-NOMO/HF (d) を用いて計算された  $\text{H}_2$  分子の原子核密度



表 5.1 H, D, T 原子の NBF の軌道指数

	NOMO	ECG-NOMO
H	908.1045	21.1272
	287.1678	6.6810
	90.8105	2.1127
	28.7168	
	9.0810	
D	1815.3077	29.6495
	574.0507	9.3760
	181.5308	2.9650
	57.4051	
	18.1531	
T	2718.6079	36.1353
	859.6993	11.4270
	271.8608	3.6135
	85.9699	
	27.1861	

表 5.2 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF 法を用いて計算された H<sub>2</sub> 分子と同位体の全エネルギー [hartree]

	TRC-NOMO/HF	TF-NOMO/HF	TRF-NOMO/HF	ECG-NOMO/HF	MO/HF
H <sub>2</sub>	-1.051219	-1.073631	-1.104027	-1.112548	-1.132990
D <sub>2</sub>	-1.073586	-1.090169	-1.112142	-1.118623	
T <sub>2</sub>	-1.083854	-1.097675	-1.115867	-1.121284	
DH	-1.062395	-1.081413	-1.107785	-1.115600	
HT	-1.067520	-1.084510	-1.109219	-1.116946	
DT	-1.078718	-1.093781	-1.113908	-1.119956	

表 5.3 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF と ECG-NOMO/HF 法を用いて計算された H<sub>2</sub> 分子と同位体のゼロ点振動数 [cm<sup>-1</sup>]

	TRC-NOMO/HF	TF-NOMO/HF	TRF-NOMO/HF	ECG-NOMO/HF	Exptl. <sup>a</sup>
H <sub>2</sub>	8202.5 (6032.2)	6078.7 (3908.4)	3131.9 (961.6)	2293.8 (123.5)	2170.3
D <sub>2</sub>	6091.8 (4549.5)	4477.5 (2935.2)	2277.3 (735.0)	1605.2 ( 62.9)	1542.3
T <sub>2</sub>	5086.7 (3823.8)	3726.6 (2463.7)	1821.8 (558.9)	1304.8 ( 41.9)	1262.9
DH	7150.1 (5266.5)	5308.8 (3425.2)	2760.4 (876.8)	1946.8 ( 63.2)	1883.6
HT	6650.9 (4872.8)	4983.2 (3205.1)	2599.6 (821.5)	1793.7 ( 15.6)	1778.1
DT	5589.9 (4180.0)	4113.1 (2703.2)	2060.0 (650.1)	1454.4 ( 44.5)	1409.9

\* 括弧内には実験値からの差を示した

<sup>a</sup> 文献 [26]



## 第 6 章 あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発：電子相関理論

### 6.1 序

第 4 章，第 5 章で示されたように，ECG-NOMO 法 [1] では HF レベルで核 - 電子相関を十分に考慮することが可能であり，精度よく量子効果を記述することができる。しかし NBO 理論では電子 - 電子，核 - 電子，核 - 核の 3 種類の相関効果を考慮する必要がある。これまでに示してきたように，核 - 電子相関は EBF に原子核座標を含めることによって，十分に考慮することが可能となった。残る相関のうち，核 - 核相関はこれまでの研究により電子 - 電子，核 - 電子相関に比べて非常に小さいことが分かっている。したがって，電子 - 電子相関を考慮することが ECG-NOMO 法の更なる高精度化に最も重要な要因となる。

本章では ECG-NOMO 法の電子相関理論に関して述べる。第 6.2 節では ECG-NOMO 法の電子相関理論，特に MP2 と CCSD 手法の理論について述べる。第 6.3 節では数値検証を行う。CCSD 法では 1 電子，2 電子励起を考慮するため，2 電子系では電子 - 電子相関を完全に取り込むことができる。したがって，2 電子系である水素分子 ( $H_2$ )，水素イオン分子 ( $H_3^+$ ) とその同位体を対象とし，ECG-NOMO 法の電子相関理論の性能を確かめた。第 6.4 節は結論である。

### 6.2 理論

式 (4.16) の電子に対する Fock 演算子は，電子座標だけでなく原子核の座標も含むため，通常の電子相関理論の手続きを ECG-NOMO 法に適用するのは困難である。しかし，原子核の量子効果を考慮しても，ECG-NOMO/HF の電子軌道と軌道エネルギーは MO/HF の結果と大きく変わらないと考えられる。この事実から原子核の分布により平均化された，つまり振動平均の取り扱いが仮定できる。この仮定では式 (4.14) から得られる相関エネルギーを振動平均された ERI と軌道エネルギーを用いて求める。この仮定はやや直観的であり，数値検証を行う必要があるのは明らかである。

表式の詳細は以下になる。たとえば通常の MP2 相関エネルギーは

$$E_{\text{MP2}}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{|\langle \varphi_i^e \varphi_j^e | | \varphi_a^e \varphi_b^e \rangle|^2}{\varepsilon_i^e + \varepsilon_j^e - \varepsilon_a^e - \varepsilon_b^e} \quad (6.1)$$

と表される。ここで、 $\{i, j\}$  と  $\{a, b\}$  はそれぞれ任意の占有，非占有軌道を表す。したがって，ECG-NOMO 法での相関エネルギーは以下になる。

$$E_{\text{ECG-NOMO/MP2}}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{|\langle \Phi_0^n | \langle \varphi_i^e \varphi_j^e | | \varphi_a^e \varphi_b^e \rangle_e | \Phi_0^n \rangle|^2}{\varepsilon_i^e + \varepsilon_j^e - \varepsilon_a^e - \varepsilon_b^e} \quad (6.2)$$

分母の軌道エネルギーと分子の ERI は原子核座標で積分されている，すなわち振動平均されていることに注意されたい。式 (6.2) の別の導出法に関しては補遺に示す。

振動平均を用いた取り扱いの下では，ECG-NOMO 法の電子 - 電子相関理論の導出は明白である。すなわち軌道エネルギーと 2 電子積分を，原子核座標で積分された値に置き換えればよい。たとえば，ECG-NOMO/CCSD 相関エネルギーは以下になる。

$$\begin{aligned} E_{\text{ECG-NOMO/CCSD}} - E_0 &= \langle \Phi_0^n | \langle \Phi_0^e | \bar{H}^e | \Phi_0^e \rangle | \Phi_0^n \rangle \\ &= \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \langle \Phi_0^n | \langle \varphi_i^e \varphi_j^e | | \varphi_a^e \varphi_b^e \rangle_e | \Phi_0^n \rangle t_{ij}^{ab} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,a,b} \langle \Phi_0^n | \langle \varphi_i^e \varphi_j^e | | \varphi_a^e \varphi_b^e \rangle_e | \Phi_0^n \rangle t_i^a t_j^b \end{aligned} \quad (6.3)$$

ここで， $\bar{H}^e$  は演算子が順序立てられた電子ハミルトニアンで  $\{t_i^a, t_{ij}^{ab}\}$  は  $T_1, T_2$  係数である。原子核の座標とは独立な  $T_n$  係数は，次の式を満たすように繰り返しの手続きにより決定する。

$$0 = \langle \Phi_0^n | \langle (\Phi_0^e)_i^a | \bar{H}^e | \Phi_0^e \rangle | \Phi_0^n \rangle \quad (6.4)$$

$$0 = \langle \Phi_0^n | \langle (\Phi_0^e)_{ij}^{ab} | \bar{H}^e | \Phi_0^e \rangle | \Phi_0^n \rangle \quad (6.5)$$

### 6.3 結果と考察

ECG-NOMO 法の相関理論の性能を確かめるために，数値検証として水素分子  $\text{H}_2$  とその同位体  $\text{D}_2, \text{T}_2, \text{DH}, \text{HT}, \text{DT}$  分子と水素イオン分子  $\text{H}_3^+$  とその同位体

$D_3^+$ ,  $T_3^+$  分子の計算を行った。比較のために TRC-, TF-, TRF-NOMO 法の HF, MP2 計算も行った。EBF には Dunning の cc-pVTZ [2] を用いた。NOMO 法では NBF に (5s5p5d) 原始関数を用い, 軌道指数は even-tempered scheme [3] で 2154.0–215400.0  $\text{cm}^{-1}$  に対応した振動数を用いて決定した。ECG-NOMO 法では水素分子に (3s3p3d), 水素イオン分子に (3s3p1d) 原始関数を用いた。軌道指数は (1s1p1d) 基底関数でそれぞれの分子に対して ECG-NOMO/HF 計算を行い, 軌道指数を最適化した後  $1/\sqrt{10}$  と  $\sqrt{10}$  をかけることで残りの指数を決定した。TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法では NBF と EBF の基底関数中心は数値微分を用いて最適化した。ECG-NOMO/MP2, CCSD 計算では NBF の基底関数中心は MO/HF で最適化した構造を用いた。すべての NOMO 計算は量子化学計算パッケージ GAMESS に実装し行った。

まず, ECG-NOMO/MP2, CCSD 法の数値検証を行った。表 6.1 に ECG-NOMO/HF, MP2, CCSD 法で得られた  $H_2$  分子とその同位体の基底状態のエネルギーと電子 - 電子, 核 - 電子, 核 - 核相関エネルギーを示す。参考として通常の NOMO 法の HF, MP2 による結果も示した。括弧内は ECG 法との差を示している。HF 法により得られた結果の一般的な傾向は, ECG-NOMO/HF で得られたものが誤差が最も低く, その誤差は 47.2–51.4  $mE_h$  程度である。ECG-NOMO/HF が最も良い結果を示す主な理由は, HF レベルでも核と電子に対して geminal の取り扱いを行うことで, 核 - 電子相関が考慮されていることによる。さらに, GTF を用いているにもかかわらず, ECG-NOMO/HF 波動関数への並進と回転の励起状態の混入が非常に小さいということも推測される。ECG-NOMO 法の誤差は, 本質的に原子核の量子効果を決定する分子量との相関を示す。

ECG-NOMO/MP2 で得られる全エネルギーは, すべての分子において通常の NOMO/MP2 で得られるものより高精度化し, 誤差が大幅に小さくなる。 $H_2$  分子では TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法では誤差が 56.6, 34.0, 21.5  $mE_h$  であるのに対し, ECG-NOMO 法では 8.6  $mE_h$  であり, HF の結果に比べ 42.9  $mE_h$  改善している。相関エネルギーを見ると, ECG-NOMO/MP2 での電子 - 電子相関エネルギーは一般的に NOMO/MP2 のものより大きくなる。たとえば,  $H_2$  分子では通常の NOMO/MP2 より 11.3  $mE_h$  大きくなっている。相関エネルギーは分子量により大きさが異なる。

ECG-NOMO/CCSD ではさらに改善され, その誤差は  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $T_2$ , DH, HT,

DT 分子で 4.0, 3.6, 3.4, 3.7, 3.4, 3.5  $mE_h$  である。ECG-NOMO/CCSD 法の電子 - 電子相関エネルギーは, ECG-NOMO/MP2 法のものより約 5.0  $mE_h$  大きくなった。

表 6.2 には ZPE を  $\text{cm}^{-1}$  単位で示した。ZPE は表 6.1 に示した各計算レベルにおける BO と NBO の全エネルギーの差により求めた。

図 6.1 には ZPE の実験値との差を示した。HF レベルの計算はすべて ZPE を過大評価している。最も精度の高い ECG-NOMO/HF 法でさえも 2 倍程度の誤差がある。表 6.2 あるいは図 6.1 で見られるように, TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法は過大評価を改善しているが, 傾向を覆すことはない。それに対して ECG-NOMO/MP2 法では ZPE を大幅に低くする。しかし, ECG-NOMO/MP2 で得られる結果は, 実験値に比べて過大評価している。それに対して, ECG-NOMO/CCSD 理論では ZPE を改善するだけでなく,  $T_n$  係数を決定する繰り返しの手続きによりよい振る舞いを得ることができる。H<sub>2</sub> 分子では ECG 法との誤差は 525.4  $\text{cm}^{-1}$  である。ECG-NOMO/CCSD で得られた ZPE は ECG 法, あるいは実験値と非常によい一致を示した。

最後に, ECG-NOMO/MP2, CCSD 法を H<sub>3</sub><sup>+</sup> 分子とその同位体に適用した。表 6.3 に ECG-NOMO/MP2, CCSD 法で得られた全エネルギーを hartree 単位で示した。比較として TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 法による結果も示した。ZPE は各手法における BO と NBO 計算により得られる全エネルギー差を  $\text{cm}^{-1}$  で示している。表 6.3 で見られるように, H<sub>3</sub><sup>+</sup> 分子でも H<sub>2</sub> 分子と同様に従来の NOMO 法に比べて, ZPE が大きく改善されている。H<sub>3</sub><sup>+</sup> 分子では TRF-NOMO/MP2 でも 5000  $\text{cm}^{-1}$  以上の誤差があるのに対し, ECG-NOMO/MP2, CCSD 法ではそれぞれ 1100.4, 331.9  $\text{cm}^{-1}$  の誤差である。重い同位体である D<sub>3</sub><sup>+</sup> 分子では 1504.5, 174.1  $\text{cm}^{-1}$  となる。これらの結果は, 理論の節で述べた仮定が妥当であることを示し, ECG-NOMO/MP2, CCSD 法が相関エネルギーを求めるのに有用であることを意味する。

## 6.4 結論

この章では ECG-NOMO 法において電子 - 電子相関エネルギーを求める手法を開発した。ECG-NOMO 理論は HF レベルで核 - 電子相関を考慮することがで



きる。また核 - 核相関は無視できる程度に小さいので，電子 - 電子相関が ECG-NOMO 理論において最も重要な要素となる。今回提案した電子 - 電子相関を取り込む ECG-NOMO/MP2, CCSD 法は水素分子 ( $H_2$ )，水素イオン分子 ( $H_3^+$ ) 分子とその同位体において，非常に高精度に全エネルギーとゼロ点振動エネルギーを求めることに成功した。ECG-NOMO 法で相関エネルギーを求める計算コストは，MO 法での計算コストと同じなので ECG-NOMO 法の相関理論は一般的な分子へと適用が可能である。

補遺：HF 方程式を用いた ECG-NOMO/MP2 エネルギーの導出

ECG-NOMO/MP2 相関エネルギーを Rayleigh-Schrödinger 摂動理論に基づいて導出する。式 (4.16) で表される電子に対する ECG-NOMO/HF 方程式も導出に利用される。ここでは電子 - 電子相関のみを考えているため，電子ハミルトニアンは以下のように定義される。

$$\mathcal{H}^e = \sum_P^{N^n} \hat{t}_P^n + \sum_p^{N^e} \hat{t}_p^e + \sum_P^{N^n} \sum_p^{N^e} \hat{v}_{Pp}^{ne} + \sum_{p<q}^{N^e} \hat{v}_{pq}^{ee} \quad (6.6)$$

通常の摂動展開を電子波動関数に対してのみ適用すると，次のようになる。

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_0^n | (\mathcal{H}_0^e + \lambda \mathcal{V}) (|\Phi_0^e\rangle + \lambda |\Phi_0^{e(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_0^{e(2)}\rangle + \cdots) | \Phi_0^n \rangle \\ &= \langle \Phi_0^n | (E_0^e + \lambda E_0^{e(1)} + \lambda^2 E_0^{e(2)} + \cdots) (|\Phi_0^e\rangle + \lambda |\Phi_0^{e(1)}\rangle + \lambda^2 |\Phi_0^{e(2)}\rangle + \cdots) | \Phi_0^n \rangle \end{aligned} \quad (6.7)$$

$\mathcal{H}_0^e$  はゼロ次の電子ハミルトニアン， $\mathcal{V}$  は電子の摂動演算子である。式 (6.7) は ECG-NOMO/HF 方程式と同様に，原子核波動関数で重み付けされている。ここで，以下の関係式を仮定する。

$$\langle \Phi_m^e | \langle \Phi_0^n | \Phi_0^e \Phi_0^n \rangle_n \rangle_e = \langle \Phi_0^n \Phi_m^e | \Phi_0^e \Phi_0^n \rangle \quad (6.8)$$

電子波動関数  $\Phi_m^e$  の添え字  $m$  は電子の準位を表す。ECG-NOMO 法では原子核波動関数  $\Phi_0^n$  に対して，次の関係式が保たれる。

$$\sum_m |\Phi_m^e \Phi_0^n\rangle \langle \Phi_0^n \Phi_m^e| = 1 \quad (6.9)$$

式 (6.9) の完全性関係を用いて , Rayleigh-Schrödinger 摂動の手続きを行うことで , ECG-NOMO/MP2 の相関エネルギーを

$$E_{\text{ECG-NOMO/MP2}}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} \frac{|\langle \Phi_0^n | \langle \varphi_i^e \varphi_j^e | | \varphi_a^e \varphi_b^e \rangle_e | \Phi_0^n \rangle|^2}{\varepsilon_i^e + \varepsilon_j^e - \varepsilon_a^e - \varepsilon_b^e} \quad (6.10)$$

のように求めることができる。これは式 (6.2) と等価である。

## 第 6 章の参考文献

- [1] M. Hoshino, H. Nishizawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 024111.
- [2] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 1007.
- [3] R. D. Bardo, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 918.
- [4] D. B. Kinghorn, L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 4203.
- [5] J. Rychlewski, W. Cencek, J. Komasa, *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994) 657.
- [6] K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, (data prepared by J. W. Gallagher and R. D. Johnson, III) in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved May 27, 2012).
- [7] P. G. Burton, E. V. Nagy-Felsobuki, *Chem. Phys. Lett.* **104** (1984) 323.

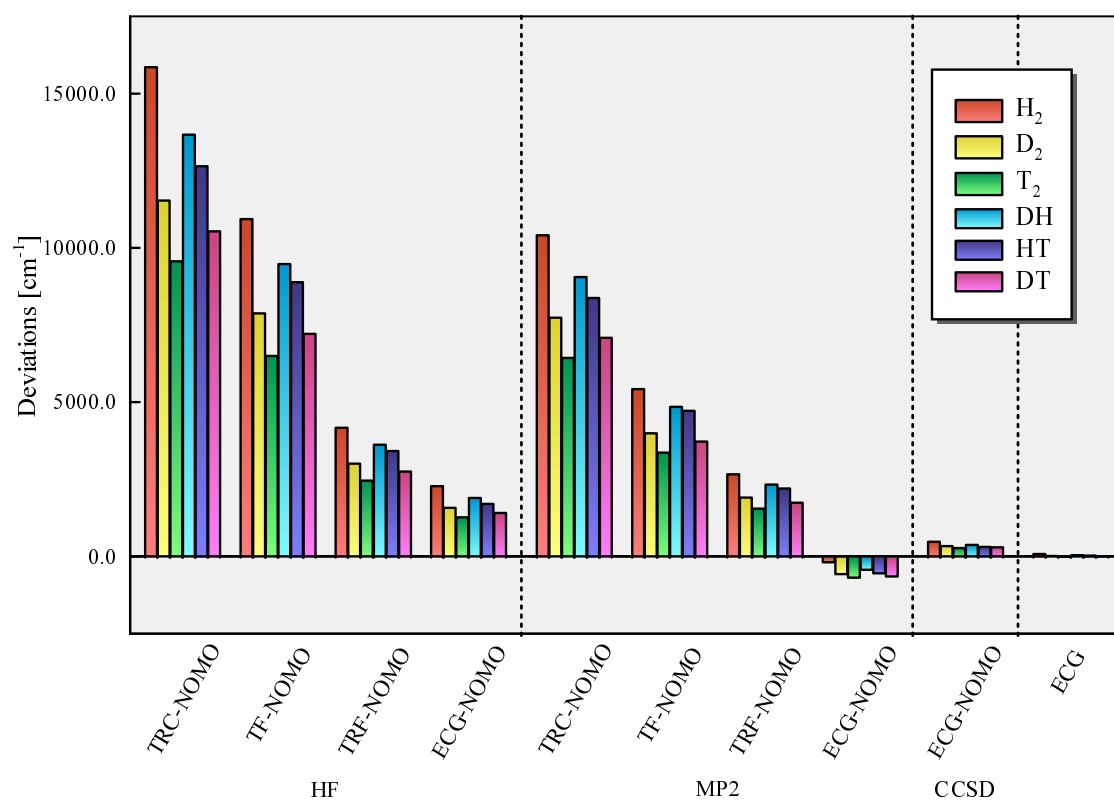


図 6.1 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF, MP2 と ECG-NOMO/HF, MP2, CCSD を用いて計算された全エネルギーの実験値からの差 [cm<sup>-1</sup>]

表 6.1 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF, MP2 と ECG-NOMO/HF, MP2, CCSD を用いて計算された H<sub>2</sub> 分子と同位体の全エネルギーと相関エネルギー [hartree]

	HF			MP2			CCSD		
	全エネルギー			全エネルギー			全エネルギー		
				e-e	n-e	n-n			e-e
H <sub>2</sub>	TRC-NOMO	-1.051134	(0.112891)	-1.107427	(0.050598)	-0.031049	-0.023973	-0.001271	
	TF-NOMO	-1.073370	(0.090655)	-1.130001	(0.034024)	-0.031256	-0.017182	-0.008193	
	TRF-NOMO	-1.104025	(0.060000)	-1.142488	(0.021537)	-0.031568	-0.006181	-0.000714	
	ECG-NOMO	-1.112548	(0.051477)	-1.155409	(0.008616)	-0.042860			-1.160017 (0.004008) -0.047468
	ECG <sup>a</sup>	-1.164025		-1.164025					-1.164025
D <sub>2</sub>	TRC-NOMO	-1.073503	(0.093666)	-1.122399	(0.044770)	-0.031246	-0.016836	-0.000814	
	TF-NOMO	-1.090085	(0.077083)	-1.139333	(0.027836)	-0.031403	-0.011938	-0.005906	
	TRF-NOMO	-1.112142	(0.055027)	-1.148733	(0.018436)	-0.031627	-0.004421	-0.000543	
	ECG-NOMO	-1.118623	(0.048546)	-1.159987	(0.007181)	-0.041364			-1.163538 (0.003631) -0.044915
	ECG <sup>a</sup>	-1.167169		-1.167169					-1.167169
T <sub>2</sub>	TRC-NOMO	-1.083736	(0.084799)	-1.129525	(0.039011)	-0.031338	-0.013791	-0.000660	
	TF-NOMO	-1.097618	(0.070918)	-1.143420	(0.025116)	-0.031467	-0.009653	-0.004683	
	TRF-NOMO	-1.115866	(0.052670)	-1.151647	(0.016889)	-0.031650	-0.003692	-0.000439	
	ECG-NOMO	-1.121284	(0.047252)	-1.161796	(0.006740)	-0.040512			-1.165097 (0.003439) -0.043813
	ECG <sup>a</sup>	-1.168536		-1.168536					-1.168536
DH	TRC-NOMO	-1.062314	(0.103157)	-1.114874	(0.050598)	-0.031149	-0.020404	-0.001006	
	TF-NOMO	-1.081265	(0.084207)	-1.133890	(0.031582)	-0.031328	-0.014783	-0.006513	
	TRF-NOMO	-1.107783	(0.057689)	-1.145304	(0.020168)	-0.031598	-0.005343	-0.000579	
	ECG-NOMO	-1.115600	(0.049872)	-1.157795	(0.007677)	-0.042195			-1.161797 (0.003675) -0.046197
	ECG <sup>a</sup>	-1.165472		-1.165472					-1.165472
HT	TRC-NOMO	-1.067436	(0.098566)	-1.118390	(0.047612)	-0.031197	-0.018871	-0.000886	
	TF-NOMO	-1.084403	(0.081599)	-1.134941	(0.031061)	-0.031358	-0.013907	-0.005273	
	TRF-NOMO	-1.109218	(0.056784)	-1.146367	(0.019635)	-0.031609	-0.005066	-0.000474	
	ECG-NOMO	-1.116946	(0.049056)	-1.158822	(0.007180)	-0.041876			-1.162596 (0.003406) -0.045650
	ECG <sup>a</sup>	-1.166002		-1.166002					-1.166002
DT	TRC-NOMO	-1.078623	(0.089197)	-1.125952	(0.041868)	-0.031292	-0.015308	-0.000728	
	TF-NOMO	-1.093715	(0.074105)	-1.141138	(0.026682)	-0.031434	-0.010852	-0.005136	
	TRF-NOMO	-1.113907	(0.053912)	-1.150107	(0.017712)	-0.031638	-0.004084	-0.000477	
	ECG-NOMO	-1.119956	(0.047863)	-1.160917	(0.006903)	-0.040960			-1.164321 (0.003499) -0.044364
	ECG <sup>a</sup>	-1.167820		-1.167820					-1.167820

\* 括弧内には ECG 法との差を示した [hartree]

<sup>a</sup> 文献 [4]

表 6.2 TRC-, TF-, TRF-NOMO/HF, MP2 と ECG-NOMO/HF, MP2, CCSD を用いて計算された  $\text{H}_2$  分子と同位体のゼロ点振動エネルギー [ $\text{cm}^{-1}$ ]

		HF		MP2		CCSD
$\text{H}_2$	TRC-NOMO	17965.3	(15795.0)	12559.0	(10388.7)	
	TF-NOMO	13085.0	(10914.7)	7604.6	( 5434.3)	
	TRF-NOMO	6357.0	( 4186.7)	4864.0	( 2693.7)	
	ECG-NOMO	4486.3	( 2316.0)	2028.2	( -142.1)	2695.7 (525.4)
	ECG <sup>a, b</sup>	2293.7	( 123.4)			
	Exptl. <sup>c</sup>	2170.3		2170.3		2170.3
$\text{D}_2$	TRC-NOMO	13055.8	(11513.5)	9273.0	( 7730.7)	
	TF-NOMO	9416.4	( 7874.1)	5556.4	( 4014.1)	
	TRF-NOMO	4575.6	( 3033.3)	3493.4	( 1951.1)	
	ECG-NOMO	3153.2	( 1610.9)	1023.3	( -519.0)	1923.0 (380.7)
	ECG <sup>a, b</sup>	1603.7	( 61.4)			
	Exptl. <sup>c</sup>	1542.3		1542.3		1542.3
$\text{T}_2$	TRC-NOMO	10809.9	( 9547.0)	7709.1	( 6446.2)	
	TF-NOMO	7763.3	( 6500.4)	4659.5	( 3396.6)	
	TRF-NOMO	3758.2	( 2495.3)	2853.8	( 1590.9)	
	ECG-NOMO	2569.1	( 1306.2)	626.4	( -636.5)	1580.8 (317.9)
	ECG <sup>a, b</sup>	1303.8	( 40.9)			
	Exptl. <sup>c</sup>	1262.9		1262.9		1262.9
$\text{DH}$	TRC-NOMO	15511.4	(13627.8)	10924.5	( 9040.9)	
	TF-NOMO	11352.3	( 9468.7)	6751.0	( 4867.4)	
	TRF-NOMO	5532.2	( 3648.6)	4246.0	( 2362.4)	
	ECG-NOMO	3816.7	( 1933.1)	1504.5	( -379.1)	2305.1 (421.5)
	ECG <sup>a, b</sup>	1976.2	( 92.6)			
	Exptl. <sup>c</sup>	1883.6		1883.6		1883.6
$\text{HT}$	TRC-NOMO	14387.5	(12609.4)	10152.9	( 8374.8)	
	TF-NOMO	10663.6	( 8885.5)	6520.3	( 4742.2)	
	TRF-NOMO	5217.3	( 3439.2)	4012.7	( 2234.6)	
	ECG-NOMO	3521.3	( 1743.2)	1279.1	( -499.0)	2129.7 (351.6)
	ECG <sup>a, b</sup>	1859.8	( 81.7)			
	Exptl. <sup>c</sup>	1778.1		1778.1		1778.1
$\text{DT}$	TRC-NOMO	11932.1	(10522.2)	8493.2	( 7083.3)	
	TF-NOMO	8619.8	( 7209.9)	5160.3	( 3750.4)	
	TRF-NOMO	4188.1	( 2778.2)	3191.7	( 1781.8)	
	ECG-NOMO	2860.5	( 1450.6)	819.4	( -590.5)	1751.2 (341.3)
	ECG <sup>a, b</sup>	1460.9	( 51.0)			
	Exptl. <sup>c</sup>	1409.9		1409.9		1409.9

\* 括弧内には実験値からの差を示した [ $\text{cm}^{-1}$ ]

<sup>a</sup> 文献 [4]

<sup>b</sup> 文献 [5]

<sup>c</sup> 文献 [6]

表 6.3 TRC-, TF-, TRF-NOMO/MP2 と ECG-NOMO/MP2, CCSD を用いて計算された  $\text{H}_3^+$  分子と同位体の全エネルギー [hartree] とゼロ点振動エネルギー [ $\text{cm}^{-1}$ ]

	MP2					CCSD		
	全エネルギー	ZPE	e-e	n-e	n-n	全エネルギー	ZPE	e-e
MO	-1.333672		-0.034030			-1.341542		-0.041971
$\text{H}_3^+$ TRC-NOMO	-1.257796	16652.8 (12532.8)	-0.033237	-0.031376	-0.002146			
TF-NOMO	-1.275556	12754.9 (8634.9)	-0.033399	-0.025737	-0.007103			
TRF-NOMO	-1.290443	9487.7 (5367.7)	-0.033653	-0.014481	-0.002887			
ECG-NOMO	-1.319914	3019.6 (-1100.4)	-0.051816			-1.324282	3788.1 (-331.9)	-0.056184
Exptl. <sup>a</sup>	4120.0					4120.0		
$\text{D}_3^+$ TRC-NOMO	-1.277540	12319.6 (9339.6)	-0.033475	-0.022287	-0.001435			
TF-NOMO	-1.290524	9469.8 (6489.8)	-0.033593	-0.018025	-0.004819			
TRF-NOMO	-1.302489	6843.9 (3863.9)	-0.033787	-0.010090	-0.002111			
ECG-NOMO	-1.326949	1475.5 (-1504.5)	-0.049608			-1.328757	2805.9 (-174.1)	-0.051417
Reference <sup>a</sup>	2980.0					2980.0		
$\text{T}_3^+$ TRC-NOMO	-1.286963	10251.4	-0.033592	-0.018279	-0.001175			
TF-NOMO	-1.297695	7896.0	-0.033684	-0.014689	-0.003902			
TRF-NOMO	-1.307825	5672.8	-0.033853	-0.008069	-0.001727			
ECG-NOMO	-1.329760	858.6	-0.048338			-1.330861		-0.049438

\* 括弧内には実験値または参照からの差を示した [ $\text{cm}^{-1}$ ]

<sup>a</sup> 文献 [7]





## 第 7 章 あらわに核 - 電子相関を考慮した NOMO 法の開発： 核 - 電子相関の局所性を利用した高速化

### 7.1 序

第 4 章から第 6 章において、高精度な NBO 理論である ECG-NOMO 法の開発を行った [1–3]。ECG-NOMO 法では EBF に電子座標だけでなく原子核座標も含めることで、核 - 電子相関をあらわに考慮することが可能となるが、同時に積分を求めるための計算コストが膨大となる。特に ERI では、EBF の数を  $L_e$ 、1 つの NBF の数を  $L_n$  とすると、計算コストは最大で  $L_e^4 L_n^8$  と 12 乗のオーダーとなり、大きな系への適用は現実的ではない。

本章では核 - 電子相関の局所性を利用し、積分コストを削減する方法に関して述べる。NOMO 法において核 - 電子クーロン相互作用の取り扱いが不充分であることを利用し、その解析を行う。さらに得られた知見により、物理的条件に基づいた手続きを行うことで、計算コストの削減を試みる。さらに、ERI の計算コストを削減する方法として、Schwarz 不等式 [4, 5] が挙げられる。この手法は単純な計算によりあらかじめ積分の最大値を求め、その最大値が非常に小さい場合は積分計算を行わないというものである。Schwarz 不等式を ECG-NOMO 法に適用することで、計算コストを大きく削減できると考えられる。

本章の構成は以下の通りである。第 7.2 節では核 - 電子相関の局所性を利用し、積分の計算コストを削減する理論について述べる。さらに、ERI に対する Schwarz 不等式の理論に関しても示す。第 7.3 節では数値検証を行う。水素化物であるフッ化水素 (HF)、水 (H<sub>2</sub>O)、アンモニア (NH<sub>3</sub>) 分子に対して ECG-NOMO 法を適用することで、核 - 電子相関の局所的な取り扱いの妥当性について調べる。さらに、HF 分子の  $n$  量体に対して Schwarz 不等式を用い、その有用性を確認した。第 7.4 節は結論である。

## 7.2 理論

### 7.2.1 核 - 電子相関の局所性を利用した ECG-NOMO 法

ECG-NOMO 法では核 - 電子相関を取り込むことにより、高精度化を行っている。この核 - 電子相関は原子核と電子の相互作用であるため、価電子軌道では原子核の量子効果による影響を大きく受けないと考えられる。したがって、内殻軌道にのみ ECG 基底を用いることでも、高精度な結果を再現できると考えられる。ECG 基底を用いる軌道を判定するために、核 - 電子クーロンエネルギーに着目した。原子核による影響を受けない軌道では、核 - 電子クーロンエネルギーは MO 法で得られるものと大差がないと考えられる。そこで NOMO 法では核 - 電子相関の取り扱いが不充分であることを利用し、MO 法の核 - 電子クーロンエネルギーとの比較を行った。すなわち、

$$v_{\text{NOMO}}^{\text{ne}}/v_{\text{MO}}^{\text{ne}} \geq 1 - \delta, \quad (7.1a)$$

あるいは

$$1 - v_{\text{NOMO}}^{\text{ne}}/v_{\text{MO}}^{\text{ne}} \leq \delta \quad (7.1b)$$

を判定値として用いる。ここで、

$$v_{\text{NOMO}}^{\text{ne}} = \langle \Phi_0^n | \langle \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0) | - Z_P/r_{pP} | \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0) \rangle | \Phi_0^n \rangle \quad (7.2)$$

$$v_{\text{MO}}^{\text{ne}} = \langle \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0) | - Z_P/r_{pP} | \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0) \rangle \quad (7.3)$$

である。この条件を満たす場合は、原子核の平均場つまり NOMO 法による取り扱いを行い、EBF は電子の座標のみを含む。つまり、各 AO は以下のように定義される。

$$\chi_\mu^e = \begin{cases} \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p, \mathbf{R}_P) & (\text{式 (7.1) を満たさない}) \\ \chi_\mu^e(\mathbf{r}_p; \mathbf{R}_P^0) & (\text{式 (7.1) を満たす}) \end{cases} \quad (7.4)$$

この取り扱いでは、一部の軌道は NOMO 法と同様に扱うことができるため、計算量の削減が見込まれる。

### 7.2.2 Schwarz 方程式

求めるべき積分値は以下のように表される。

$$I = \langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle \quad (\mu, \nu, \lambda, \sigma \in N) \quad (7.5)$$

ここで,  $\chi_{\mu_N}$  は式 (5.4) で表される原子核の AO の積であり,  $P$  は特に指定がなければすべての原子核,  $\mu, \lambda \in N$  のように指定されていれば  $\chi_{\mu}^e, \chi_{\lambda}^e$  が座標を含む原子核のみを走る。

この積分値に対して Schwarz 不等式を適用するために, 次の表式を定義する。

$$\alpha(p, q) = \chi_{\mu_N}^n a(p, q) = \chi_{\mu_N}^n \chi_{\mu}^e(p) \chi_{\lambda}^e(q) \quad (7.6)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \left\langle \chi_{\mu_N}^n \left| \iint d\mathbf{r}_p d\mathbf{r}_q a^*(p, q) (1/r_{12}) b(p, q) \right| \chi_{\nu_N}^n \right\rangle \quad (7.7)$$

この定義を用いると, 2 次の Gram 行列は以下ようになる。

$$G_N = \begin{pmatrix} \langle \alpha_1 | \alpha_1 \rangle & \langle \alpha_1 | \alpha_2 \rangle \\ \langle \alpha_2 | \alpha_1 \rangle & \langle \alpha_2 | \alpha_2 \rangle \end{pmatrix} \quad (7.8)$$

Gram 行列は半正値エルミート行列であるため,

$$\begin{aligned} \det(G_N) &= \langle \alpha_1 | \alpha_1 \rangle \langle \alpha_2 | \alpha_2 \rangle - \langle \alpha_1 | \alpha_2 \rangle^2 \\ &= \langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e \rangle | \chi_{\mu_N}^n \rangle \langle \chi_{\nu_N}^n | \langle \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle \\ &\quad - \langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle^2 \geq 0 \end{aligned} \quad (7.9)$$

となるから,

$$\begin{aligned} &\langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle \\ &\leq \left( \langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e \rangle | \chi_{\mu_N}^n \rangle \langle \chi_{\nu_N}^n | \langle \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (7.10)$$

が得られる。この表式では, すべての原子核の AO を積分した形で不等式が得られる。実際に求めたい値は式 (7.5) なので,  $\chi_{\mu}^e, \chi_{\nu}^e, \chi_{\lambda}^e, \chi_{\sigma}^e$  に含まれない原子核は, 積分の外に出しておく必要がある。例として 4 核の系で  $\chi_{\mu}^e, \chi_{\nu}^e, \chi_{\lambda}^e, \chi_{\sigma}^e$  がそれぞ

れ  $I, I, J, K$  の原子核座標を含む場合を考える。この場合 ,

$$\begin{aligned}
\langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle &= S_{\mu_L \nu_L}^n \langle \chi_{\mu_I}^n \chi_{\mu_J}^n \chi_{\mu_K}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_I}^n \chi_{\nu_J}^n \chi_{\nu_K}^n \rangle \\
&\leq (\langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e \rangle | \chi_{\mu_N}^n \rangle \langle \chi_{\nu_N}^n | \langle \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_N}^n \rangle)^{1/2} \\
&= (\langle \chi_{\mu_K}^n | \chi_{\mu_K}^n \rangle \langle \chi_{\mu_L}^n | \chi_{\mu_L}^n \rangle \langle \chi_{\mu_I}^n \chi_{\mu_J}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e \rangle | \chi_{\mu_I}^n \chi_{\mu_J}^n \rangle)^{1/2} \\
&\quad \times (\langle \chi_{\nu_J}^n | \chi_{\nu_J}^n \rangle \langle \chi_{\nu_L}^n | \chi_{\nu_L}^n \rangle \langle \chi_{\nu_I}^n \chi_{\nu_K}^n | \langle \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_I}^n \chi_{\nu_K}^n \rangle)^{1/2} \\
&= F(\mu, \lambda, \mu_N) F(\nu, \sigma, \nu_N)
\end{aligned} \tag{7.11}$$

となる。ここで

$$F(\mu, \lambda, \mu_N) = (\langle \chi_{\mu_N}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e \rangle | \chi_{\mu_N}^n \rangle)^{1/2} \quad (\mu, \lambda \in N) \tag{7.12}$$

である。この積分をすべて求め、核  $L$  に関して MO 変換を行うと、式 (7.11) 左辺の  $S_{\mu_L \nu_L}^n$  は消える。すなわち、

$$\begin{aligned}
\sum_{\mu_L \nu_L} P_{\mu_L \nu_L}^n S_{\mu_L \nu_L}^n \langle \chi_{\mu_I}^n \chi_{\mu_J}^n \chi_{\mu_K}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_I}^n \chi_{\nu_J}^n \chi_{\nu_K}^n \rangle \\
= \langle \chi_{\mu_I}^n \chi_{\mu_J}^n \chi_{\mu_K}^n | \langle \chi_{\mu}^e \chi_{\lambda}^e | \chi_{\nu}^e \chi_{\sigma}^e \rangle | \chi_{\nu_I}^n \chi_{\nu_J}^n \chi_{\nu_K}^n \rangle
\end{aligned} \tag{7.13}$$

となる。したがって、式 (7.10) は  $(\mu, \nu, \lambda, \sigma \in N)$  の条件下で成り立つ。 $\mu_N$  は最大 2 核までしか含まないため、 $F$  の計算コストは最大で  $L_e^2 L_n^2$  であり、比較的容易に計算可能である。式 (7.5) の積分は 4 核の原子核が関与するにもかかわらず、 $F$  には 2 核の原子核までしか含まれない。これは、原子核の量子効果が局所的であるということを示唆している。

### 7.3 結果と考察

初めに、HF、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 分子を対象として、核 - 電子クーロン相互作用の解析を行った。EBF には 6-31G\*\* を用い、NBF は水素に 3s3p1d 原始関数、それ以外の原子には 3s1p1d 原始関数を用いた。軌道指数は  $X$  原子に対して  $X_2$  分子のゼロ点振動数に対応するように、even-tempered scheme [6] により決定し、基底関数中心は MO/HF 法により最適化した構造の位置とした。

表 7.1 に HF 分子の MO 法、NOMO 法で得られる核 - 電子クーロンエネルギーと式 (7.1b) により求められた判定値を示す。H 原子に関しては、どの AO に対し

ても MO 法と NOMO 法との核 - 電子クーロンエネルギーの判定値は  $10^{-4}$  以上である。それに対して, F 原子では内殻の s 軌道で  $3.6 \times 10^{-2}$  と非常に大きな値となっている。価電子領域になるにつれてその値は小さくなり, d 軌道では  $10^{-6}$  程度である。このことから, 核 - 電子相関は特に内殻軌道で重要となるということが示唆された。

表 7.1 では分子に対して, 式 (7.1b) の判定を行った。しかし, これまでの数値検証により NOMO 法の原子核波動関数は非常に局在化することが分かっている。したがって, 式 (7.1) の判定は原子の計算でも可能であると考えられる。そこで, 同じ基底を用いた N, O, F 原子の値を表 7.2 に示した。F 原子の判定値からわかるように, HF 分子における F 原子の値とほぼ同様な結果が得られている。N, O 原子に対しても  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  に近い結果となった。したがって, 式 (7.1b) の判定は原子の NOMO 計算でも求められるということが示された。

次に内殻軌道から ECG-NOMO 法で取り扱う軌道を増加させたときの, 全エネルギーの変化を表 7.3 に示した。軌道指数の等しい s, p 関数は 1 つの殻として同様に取り扱い, L 軌道とする。セミコロン の左側と右側を, それぞれ ECG-NOMO 法, NOMO 法により取り扱っている。判定値が  $10^{-5}$  以下である d 関数のみを NOMO 法により取り扱った場合, どの分子でも通常法に比べて誤差が小さく  $1 \text{ mE}_h$  程度以下であった。一方, 価電子側の L 軌道も NOMO 法で取り扱ったところ, HF 分子では  $4.97 \text{ mE}_h$  と誤差が大きくなった。HF 分子における L 軌道の判定値は  $10^{-3}$  であり, この軌道を ECG-NOMO 法で取り扱わなかったことが原因である。 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  分子では判定値が HF に比べて小さいため, L 軌道を NOMO 法で取り扱った場合でも, 誤差は小さくなっている。

次に Schwarz 不等式による計算量削減の検証として HF 分子の  $n$  量体に対して適用した。EBF は 6-31G\*\*, NBF は水素が 3s3p1d 原始関数, フッ素が 3s 原始関数である。基底関数中心は HF の  $n$  量体を MO/HF レベルの周期境界条件計算によって最適化した構造の位置とした。

表 7.4 に各手法により計算する必要がある, ERI の数を示した。すべての軌道に対して ECG-NOMO 法を用いた場合を ECG-NOMO(FULL), 式 (7.1) において  $\delta = 10^{-5}$  とした判定を用いた場合を ECG-NOMO(CORE) と表記する。括弧内には Schwarz 不等式を用いなかった場合に対する割合を示している。ECG-NOMO(CORE) ではフッ素原子に関して, NOMO 法の取り扱いを行うことによ

り, ECG-NOMO(FULL) に比べ組み合わせの個数は少ない。 $(\text{HF})_2$  ではその割合は 79.5% 程度であるが, 分子が大きくなるにつれて小さくなり,  $(\text{HF})_{10}$  では 70% 程度まで削減される。重原子になるほど核 - 電子相関が大きく作用しない軌道が多くなるために, この削減の割合は大きくなると考えられる。さらに, Schwarz 不等式を用いることで, ECG-NOMO 法 (FULL, CORE) のどちらの場合でも計算量を削減することに成功している。系が大きくなる, すなわち原子間距離が大きくなるにつれ削減の割合は大きくなり,  $(\text{HF})_{10}$  では 10% 以下まで計算量を削減することに成功した。両手法を組み合わせることで, 最終的に  $(\text{HF})_{10}$  では 6.6% まで削減が行われた。

## 7.4 結論

この章では核 - 電子相関の効果が局所的であることを利用して, ECG-NOMO 法的高速化手法を開発した。MO 法に対する従来の NOMO 法の核 - 電子クーロンエネルギーを求めることで, 原子核の平均場による取り扱いが行える領域とそうでない領域を判定した。HF 分子においてこの解析を行うことで, 内殻軌道で特に核 - 電子相関が重要であることを示した。そこで価電子軌道においては従来の NOMO 法による取り扱いを行う。この理論の下, HF,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  分子に対して適用したところ, すべてを ECG-NOMO 法で取り扱った場合に対して,  $1 \text{ mE}_h$  程度の誤差で全エネルギーを求めることに成功した。さらに, ERI に対して Schwarz 不等式の表式を導出した。HF 分子の  $n$  量体に対して適用した結果, 分子数が大きくなるにつれその削減の割合は大きくなり, 大幅な計算コストの削減を行うことができた。

本研究により, 核 - 電子相関の局所的な取り扱いが妥当であることが確認された。当研究室では大規模系を計算するための理論として DC 法が開発されてきている。DC 法を用いると部分系として指定された近傍の原子の相互作用のみが取り入れられるが, この取り扱いにおいても核 - 電子相関を充分に取り扱いが可能であると考えられる。したがって, 今後 ECG-NOMO 法を DC 法に適用することで, タンパク質のプロトン移動などの系に対しても ECG-NOMO 法が適用可能となる。

## 第 7 章の参考文献

- [1] M. Hoshino, H. Nishizawa, H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 024111.
- [2] H. Nisizawa, M. Hoshino, Y. Imamura, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **521** (2012) 142.
- [3] H. Nisizawa, Y. Imamura, Y. Ikabata, H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **533** (2012) 100.
- [4] A. Okniński, *Chem. Phys. Lett.* **27** (1974) 603.
- [5] P. O. Löwdin, *Adv. Quant. Chem.* **5** (1970) 185.
- [6] R. D. Bardo, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 918.

表 7.1 HF 分子の MO 法と TRC-NOMO 法により計算された核 - 電子エネルギーと判定値

		MO 法	NOMO 法	判定値
H	s	-1.653231	-1.594048	0.035798
	s	-0.640851	-0.638580	0.003544
	$p_x$	-1.115771	-1.114338	0.001285
	$p_y$	-1.115771	-1.115026	0.000668
	$p_z$	-1.115771	-1.115026	0.000668
F	s	-78.129267	-68.429599	0.124149
	s	-13.668944	-13.666469	0.000181
	$p_x$	-15.174894	-15.162887	0.000791
	$p_y$	-15.174894	-15.162888	0.000791
	$p_z$	-15.174894	-15.162888	0.000791
	s	-8.595000	-8.584099	0.001268
	$p_x$	-5.730000	-5.729951	0.000009
	$p_y$	-5.730000	-5.729951	0.000009
	$p_z$	-5.730000	-5.729951	0.000009
	$d_{xx}$	-6.851037	-6.851020	0.000002
	$d_{yy}$	-6.851037	-6.851020	0.000002
	$d_{zz}$	-6.851037	-6.851020	0.000002
	$d_{xy}$	-6.851037	-6.851020	0.000002
	$d_{xz}$	-6.851037	-6.851020	0.000002
	$d_{yz}$	-6.851037	-6.851020	0.000002



表 7.2 N, O, F 原子の MO 法と TRC-NOMO 法により計算された核 - 電子エネルギーと判定値

	N			O			F		
	MO 法	NOMO 法	判定値	MO 法	NOMO 法	判定値	MO 法	NOMO 法	判定値
s	-46.824286	-44.083090	0.058542	-61.481208	-56.592888	0.079509	-78.129267	-68.429908	0.124145
s	-7.936808	-7.936445	0.000046	-10.531181	-10.530627	0.000053	-13.668944	-13.666439	0.000183
p <sub>x</sub>	-8.737577	-8.736857	0.000082	-11.636184	-11.633330	0.000245	-15.174894	-15.162803	0.000797
p <sub>y</sub>	-8.737577	-8.736857	0.000082	-11.636184	-11.633330	0.000245	-15.174894	-15.162803	0.000797
p <sub>z</sub>	-8.737577	-8.736857	0.000082	-11.636184	-11.633330	0.000245	-15.174894	-15.162801	0.000797
s	-5.143613	-5.141396	0.000431	-6.633559	-6.629278	0.000645	-8.595000	-8.584081	0.001270
p <sub>x</sub>	-3.429075	-3.429073	0.000001	-4.422373	-4.422364	0.000002	-5.730000	-5.729951	0.000009
p <sub>y</sub>	-3.429075	-3.429073	0.000001	-4.422373	-4.422364	0.000002	-5.730000	-5.729951	0.000009
p <sub>z</sub>	-3.429075	-3.429073	0.000001	-4.422373	-4.422364	0.000002	-5.730000	-5.729951	0.000009
d <sub>xx</sub>	-5.328584	-5.328583	0.000000	-6.089810	-6.089806	0.000001	-6.851037	-6.851020	0.000002
d <sub>yy</sub>	-5.328584	-5.328583	0.000000	-6.089810	-6.089806	0.000001	-6.851037	-6.851020	0.000002
d <sub>zz</sub>	-5.328584	-5.328583	0.000000	-6.089810	-6.089806	0.000001	-6.851037	-6.851020	0.000002
d <sub>xy</sub>	-5.328584	-5.328583	0.000000	-6.089810	-6.089806	0.000001	-6.851037	-6.851020	0.000002
d <sub>xz</sub>	-5.328584	-5.328583	0.000000	-6.089810	-6.089806	0.000001	-6.851037	-6.851020	0.000002
d <sub>yz</sub>	-5.328584	-5.328583	0.000000	-6.089810	-6.089806	0.000001	-6.851037	-6.851020	0.000002

表 7.3 ECG-NOMO 法により計算された水素化物の全エネルギー [hartree]

	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
sL;Ld	-56.160485 (0.16)	-75.997602 (1.35)	-99.992365 (4.97)
sLL;d	-56.160315 (0.33)	-75.998112 (0.84)	-99.995988 (1.35)
sLLd;	-56.160646	-75.998956	-99.997338

\* 括弧内には通常法との差を  $mE_h$  単位で示した

表 7.4 各手法における 2 電子積分の組み合わせの数

	ECG-NOMO(FULL)		ECG-NOMO(CORE)	
	w/o Schwarz	w/ Schwarz	w/o Schwarz	w/ Schwarz
$(\text{HF})_2$	3,048,192	2,797,747 (91.8%)	2,464,968	2,223,672 (90.2%)
$(\text{HF})_4$	126,713,808	57,112,258 (45.1%)	92,251,272	41,392,596 (44.9%)
$(\text{HF})_6$	843,388,848	198,377,230 (23.5%)	597,671,568	140,092,898 (23.6%)
$(\text{HF})_8$	3,033,612,000	429,966,142 (14.2%)	2,123,748,912	303,210,132 (14.3%)
$(\text{HF})_{10}$	7,986,068,640	751,907,454 ( 9.4%)	5,552,216,760	528,112,286 ( 9.5%)

\*括弧内には Schwarz 不等式を使用しなかった場合に対する割合を示す



## 第 8 章 総括

本論文では、原子核の量子効果を高精度に取り扱う手法の開発について報告した。Nakai らによって提案された NOMO 法では原子核の量子効果を取り扱うことには成功したものの、ゼロ点振動エネルギーは実験値と比べて大きな誤差があり、現象について議論を行うには至らなかった。並進・回転運動をハミルトニアンから除去し、さらに多体効果を取り込むことで全エネルギーは実験値あるいは厳密解に近づいたが、原子核波動関数の記述を犠牲としていた。精度を低下させる主な原因は核 - 電子相関の取り扱いが困難なことにある。そこで、本論文では核 - 電子相関をあらわに考慮した手法の開発を行った。

第 3 章では複数構造間の相互作用を取り扱うことができる GCM を用いて、核 - 電子相関を取り扱う新たな手法の開発を行った。並進・回転を除去した NOMO 法に対して GCM を適用し、TRF-NOMO/GCM を開発した。GCM により多体効果を取り入れることで、基底状態の全エネルギーの改善が得られた。それに加えて、基底あるいは励起状態の GCM 波動関数は原子核波動関数の振る舞いを正しく再現しており、振動数も実験値とよい一致を示した。このことから、核 - 電子相関を正しく取り扱うことが、原子核の量子効果を記述する上で重要であることが示唆された。

第 4 章から第 6 章では、本研究者が新たに開発した、ECG-NOMO 法について述べる。ECG-NOMO 法は、NOMO 法に ECG 法を組み合わせることで、核 - 電子相関をあらわに考慮する手法である。この理論は NOMO 法の 1 粒子近似による比較的低い計算コストと、ECG 法の核 - 電子相関の速い収束性という両者の利点をあわせ持つ。積分手法の開発により、一般的な分子への適用を可能とした。さらに電子相関理論の開発により、水素分子に対して厳密解と遜色ない結果を得ることに成功した。従来の NOMO 法では、電子 - 電子、核 - 電子相関に対して同様の取り扱いを行ってきた。それに対して、本手法では核 - 電子相関を ECG-NOMO/HF、電子 - 電子相関を電子相関理論というように異なるアプローチでの取り扱いを行っている。いくつかの系に対する結果からも明らかなように、各相関への異なるアプローチが高精度な NBO 理論を確立するために重要な要素であることが示唆された。

第 7 章では一般的な分子への適用を目指し、核 - 電子相関の局所性について示し

た。ECG-NOMO 法で現れる電子と原子核の座標が含まれる特殊な積分は数が膨大であり、積分計算手法自体を高速化しても計算が困難である。したがって一般的な分子への適用には、物理的な条件の下、精度を保ったまま計算コストを下げる事が重要となる。物理的な条件を決定するために、従来の NOMO 法では核 - 電子相関を十分に考慮できないという事実に着目し、核 - 電子クーロン相互作用の解析を行った。その結果、特に内殻側で核 - 電子相関が重要であることが示唆された。この事実に基づき、価電子軌道に対しては平均場、つまり NOMO 法の取り扱いを行い、内殻軌道にのみ ECG 基底を用いた。この取り扱いの下でも精度を大きく損なうことなく、全エネルギーを得ることに成功した。また、価電子領域には従来の電子座標のみを含む EBF が用いられているため、計算コストの削減も見込まれる。本研究により示された核 - 電子相関の対して局所性は、当研究室で開発されている DC 法に代表される線形スケーリング手法の ECG-NOMO 法への適用を可能とすると考えられる。

本研究において提案した ECG-NOMO 法は、全エネルギーだけでなく原子核波動関数も高精度に求めることができる手法である。化学において、電子の量子性だけでなく、原子核の量子性が重要な現象は、基礎分野、応用分野を問わず多い。たとえば、原子核の量子効果が特に重要となる水素原子に関しては、反応速度同位体効果、構造同位体効果、トンネリング現象が挙げられる。反応速度同位体効果としては、触媒の水素化反応、協奏的・段階的プロトン移動反応、プロトン・ポンプ、水素吸蔵材料、プロトン輸送など、有機・無機・生体・材料など多くの分野において水素が関与する現象が重要となる。水素結合は構造同位体効果により、構造が変化し反応熱に差異が生じる。先に述べた水素吸蔵材料の反応においては、水素は金属中で熱的な移動に加え、トンネリングにより横のサイトへの移動を行う。これらの効果は摂動により、非断熱効果を考慮することで解析することも可能である。しかしこれらの系は非調和性による構造変化、水素結合、プロトン・トンネリングなどさまざまな因子が複合的に作用するために、それらの因子を同一の摂動理論で取り扱うことは困難である。したがって、すべての効果を一様に取り扱うことができる本手法はこれらの解析に対して非常に有用であると考えられる。軽元素にかかわらず一般の元素においても、原子核の量子効果は重要である。電子状態が密である系、たとえば金属の場合、電子の移動と原子核の振動がカップルする。さらに、BO 近似に基づいた手法では PES の底を移動するために、断熱ポテンシャル上で

の状態の乗り移りを記述するのは困難である。このような系に対しては，本論文で示した ECG-NOMO をダイナミクス手法へ拡張し，化学反応を取り扱うことで記述することができる。したがって，高精度な NBO 理論である ECG-NOMO 法により，原子核の量子効果が重要となる現象の解明に大きく貢献できる。





## 謝辞

本研究は、早稲田大学理工学術院、中井浩巳教授のご指導のもとで行われました。中井先生には学部のおときから研究指導のみならずさまざまなことを根気強くお教えいただきました。本論文の執筆に当たりまして、多くのご助言を頂きました。ここに、心より御礼申し上げます。

また、本論文をまとめるにあたり多くのご助言、ご意見を頂きました同化学・生命化学科の古川行夫教授、井村考平准教授、大阪大学の重田育照准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文の研究を進めるにあたり、今村穰博士、袖山慶太郎博士、星野稔博士、小林正人博士には共同研究者として多くの御助言をいただきました。また、先輩である馬場健博士、山内佑介博士、中田彩子博士、渥美照夫博士、赤間知子博士には研究のみならず、発表に関するアドバイスなどもいただきました。同じ NOMO 班として研究を進めてきた宮本開任修士、桐生大義修士、五十幡康弘修士、表達也修士、小林理恵修士、山形悠也修士にも、お互いに苦勞を抱えつつもさまざまな協力をいただきました。同輩である伊丹崇裕修士とは、学部から修士までの3年間お互いの研究について議論し、切磋琢磨し合えた仲でした。学部の1年間だけでしたが、土持崇嗣博士、田上貴裕学士とも研究について多くの議論を交わしました。また吉川武司修士、樽見望都学士には研究面だけでなく生活面でもお世話になり、研究を進めるうえでの励みになりました。全員の氏名を挙げることはできませんが、本論文を完成させることができたのはこれらの方々の多くのご支援のおかげです。心から感謝いたします。

また、2008年度から2010年度においては、文部科学省グローバル COE プログラム「実践的・化学知教育研究拠点」にて研究費の補助をいただき、円滑に研究を進めることができましたこと、厚く御礼申し上げます。

最後に、これまでの長い間研究生生活を送ることを理解していただきました両親に感謝いたします。

2012 年 5 月



## 研究業績

### 投稿論文

#### (1) (報文)

“Hybrid Treatment Combining the Translation- and Rotation-Free Nuclear Orbital Plus Molecular Orbital Theory with Generator Coordinate Method: TRF-NOMO/GCM”

*Chem. Phys. Lett.*, **433**, 409-415 (2007).

K. Sodeama, H. Nishizawa, M. Hoshino, M. Kobayashi, and H. Nakai

#### (2) (報文)

“Rigorous non-Born-Oppenheimer theory: Combination of explicitly correlated Gaussian method and nuclear orbital plus molecular orbital theory”

*J. Chem. Phys.*, **135**, 024111 1–13 (2011).

M. Hoshino, H. Nishizawa, and H. Nakai

#### (3) (報文)

“Evaluation of electron repulsion integral of the explicitly correlated Gaussian-nuclear orbital plus molecular orbital theory”

*Chem. Phys. Lett.*, **521**, 142–149 (2012).

H. Nishizawa, M. Hoshino, Y. Imamura, and H. Nakai

#### (4) (報文)

“Development of the explicitly correlated Gaussian-nuclear orbital plus molecular orbital theory: Incorporation of electron-electron correlation”

*Chem. Phys. Lett.*, **533**, 100–105 (2012).

H. Nishizawa, Y. Imamura, Y. Iwabata, and H. Nakai

## 講演

(1) 「二重井戸型ポテンシャル系に対する TRF-NOMO/GCM 計算」

分子構造総合討論会 2005 (東京), 2005 年 9 月

西澤宏晃, 袖山慶太郎, 中井浩巳

(2) 「NOMO 法の高精度化と応用」

日本コンピュータ化学会 2006 春季年会 (東京), 2006 年 5 月

中井浩巳, 袖山慶太郎, 星野稔, 宮本開任, 桐生大義, 西澤宏晃

(3) 「TRF-NOMO/GCM 法の開発と応用」

分子構造総合討論会 2006 (静岡), 2006 年 9 月

西澤宏晃, 袖山慶太郎, 中井浩巳

(4) “Development of NOMO/GCM method: New treatment of nuclear quantum effect”

3rd Asia-Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry, Beijing, China, September 2007

H. Nishizawa, T. Omote, and H. Nakai

(5) 「電子 - フォノンカップリングに対する新しい理論的取り扱い」

第 1 回分子科学討論会 (宮城), 2007 年 9 月

西澤宏晃, 中井浩巳

(6) 「格子欠陥に対する陽電子の振る舞いの理論的研究: NOMO 法の応用」

第 1 回分子科学討論会 (宮城), 2007 年 9 月

表達也, 西澤宏晃, 中井浩巳

(7) 「振電相互作用に対する量子化学計算」

日本化学会 第 1 回関東支部大会 (東京), 2007 年 9 月

西澤宏晃, 中井浩巳

(8) 「NOMO 法を用いた陽電子状態に関する理論的研究」

日本化学会 第 1 回関東支部大会 (東京), 2007 年 9 月

表達也, 西澤宏晃, 中井浩巳

(9) “Development of new method to treat nuclear quantum effect”

The 1st Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom',  
Tokyo, Japan, December, 2007

H. Nishizawa, and H. Nakai

(10) 「あらわに相関を考慮した原子核・電子軌道 (EC-NOMO) 理論の開発：二電子積分の求積法」

第 2 回分子科学討論会 (福岡), 2008 年 9 月

西澤宏晃, 星野稔, 今村穰, 中井浩巳

(11) “Development of new method to treat nuclear quantum effect in high accuracy”

The 3rd Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom',  
Tokyo, Japan, December, 2009

H. Nishizawa, M. Hoshino, Y. Imamura, and H. Nakai

(12) 「あらわに相関を考慮した原子核・電子軌道 (ECG-NOMO) 理論の開発 (2)」

第 3 回分子科学討論会 (愛知), 2009 年 9 月

西澤宏晃, 今村穰, 中井浩巳

(13) “Development of new non-BO theory to consider nucleus-electron correlation explicitly”

The 4th Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom',  
Tokyo, Japan, January, 2010

H. Nishizawa, Y. Imamura, and H. Nakai

(14) “Development of new non-BO theory to consider nucleus-electron correlation explicitly”

The 2nd NIMS(MANA)-Waseda International Symposium, National Institute for Materials Science, Ibaraki, Japan, December, 2010

H. Nishizawa, Y. Imamura, and H. Nakai

(15) “Theoretical study of the quantum effect: Assessment of the new non-BO theory”

The 5th Global COE International Symposium on 'Practical Chemical Wisdom',  
Tokyo, Japan, January, 2011

H. Nishizawa, Y. Imamura, and H. Nakai